



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MICHEL RUBENS DOS REIS SOUZA

GEOQUÍMICA ORGÂNICA DO SISTEMA ESTUARINO SERGIPE-POXIM: MARCADORES MOLECULARES E POLUIÇÃO

**ORGANIC GEOCHEMISTRY OF THE SERGIPE-POXIM
ESTUARINE SYSTEM: MOLECULAR MARKERS AND
POLLUTION**



MICHEL RUBENS DOS REIS SOUZA

GEOQUÍMICA ORGÂNICA DO SISTEMA ESTUARINO SERGIPE-POXIM: MARCADORES MOLECULARES E POLUIÇÃO

Exame de defesa de doutorado
apresentado ao Programa de Pós-
Graduação em Química da
Universidade Federal de Sergipe
para obtenção do título de Doutor
em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre
Coorientadora: Profa. Dra. Flaviana Cardoso Damasceno

**ORGANIC GEOCHEMISTRY OF THE SERGIPE-POXIM
ESTUARINE SYSTEM: MOLECULAR MARKERS AND
POLLUTION**

Doctorate Thesis presented to the
Graduate Program in Chemistry of
the Federal University of Sergipe
to obtain Ph.D in Chemistry.



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S729g Souza, Michel Rubens dos Reis
Geoquímica orgânica do sistema estuarino Sergipe-Poxim:
marcadores moleculares e poluição / Michel Rubens dos Reis
Souza ; orientador Marcelo da Rosa Alexandre - São Cristóvão,
2019.
197 f. : il.

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2019.

1. Química. 2. Aguas residuais – Aspectos ambientais. 3.
Esgotos. 4. Avaliação de riscos ecológicos. 5. Estações do ano.
I. Alexandre, Marcelo da Rosa orient. II. Título.

CDU 54:628.3



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de Michel Rubens dos Reis Souza apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 25/02/2019.

Marcelo da Rosa Alexandre

Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre
Departamento de Química

Sandro Navickiene

Prof. Dr. Sandro Navickiene
Departamento de Química

Lisiane Santos

Prof.^a Dr.^a Lisiane dos Santos Freitas
Departamento de Química

Carlos Alexandre Borges Garcia

Prof. Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia
Departamento de Química

Jeanylle Nilin

Prof.^a Dr.^a Jeanylle Nilin Goncalves
Departamento de Ecologia

RESUMO

O sistema estuarino Sergipe-Poxim está localizado na área urbana da cidade de Aracaju, Nordeste do Brasil. Este sistema tem importância socioeconômica, porém, sofre forte contribuição negativa desta cidade, sendo conectado a canais de despejo de esgoto não tratado. Além disso, é ligado ao oceano Atlântico, no qual ocorre exploração de petróleo *offshore*. O objetivo deste estudo foi avaliar a geoquímica orgânica deste sistema através de marcadores moleculares esteróis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) nas matrizes água e sedimento superficiais, e ostras (*Crassostrea* sp.). As amostras foram coletadas em dois períodos, março/2017 (período seco) e agosto/2017 (período chuvoso). Nos sedimentos, foi observado um predomínio do esterol β -sitosterol em ambos os períodos. Em todas as estações amostrais, os níveis de coprostanol foram $> 100 \text{ ng g}^{-1}$, indicativo de contaminação fecal. Razões diagnósticas entre os esteróis coprostanol, colesterol e colestanol confirmaram o predomínio de fontes de esgoto. Já os HPA foram determinados nas três matrizes, apresentando baixas concentrações. O efeito da maré foi determinante para diferenciar os níveis de HPA em água entre os períodos. Nas amostras de água e ostras, prevaleceram os HPA de menores massas moleculares, enquanto que nos sedimentos, os de maiores massas moleculares, sendo a fonte pirogênica a prioritária para todas as matrizes. Os índices de risco ecológico, calculado para água e sedimento, foram moderados para as concentrações máximas permitidas (MPCs). O fator de bioacumulação (FAB) foi estimado para prever a relação entre a biodisponibilidade de HPA detectada nas ostras a partir de sedimento e água e, em algumas amostras, foi observada influência de sedimentos finos, bem como de material particulado suspenso. Análise de componentes principais (PCA) e o teste de correlação de Pearson diferenciaram a sazonalidade e/ou fontes dos compostos no ambiente. Portanto, observou-se que o sistema estuarino precisa de medidas corretivas urgentes.

Palavras-chave: matéria orgânica, sazonalidade, esgoto, risco ecológico.

ABSTRACT

The Sergipe-Poxim estuarine system is located in the urban area of Aracaju city, Northeast of Brazil. This system has a great socioeconomic importance, however, it has been suffering by a negative contribution from the Aracaju city, being connected to sewage canals, domestic and industrial, as well as connected to Atlantic Ocean, which is known by the offshore petroleum exploration. The aim of this study was to analyze the organic geochemistry of Sergipe-Poxim estuarine system using molecular markers sterols and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in superficial water and sediments, and oyster (*Crassostrea* sp.). The samples collect were performed in two periods, 2017/March (dry season) and 2017/August (rainy season). In the sediment, it was observed the dominance of sterol β -sitosterol at both periods. In all the sampling sites, coprostanol levels were higher than 100 ng g^{-1} , indicating sewage contamination. Diagnostic ratios between coprostanol, cholesterol, and cholestanol confirmed predominance of untreated sewage sources. The PAH were analyzed in the three matrices, presented low concentrations. The tide effect was determinant to differentiate the HPA levels in water between periods. In the samples of water and oysters prevailed the low molecular weight PAH, while in the sediments, the high molecular weight PAH, being the pyrolytic source priority to the all matrices. The PAH ecological risk index, calculated for water and sediments, were moderate to the maximum permitted concentration (MPCs). The bioaccumulation factor (BAF) was estimated to predict the relationship between bioavailability of HPA detected in the oysters from sediment and water and, in some samples, it was observed influence of fine sediments, as well as of suspended particulate matter. Principal Component Analysis (PCA) and Pearson's correlation test were used to differentiate the seasonality and/or sources of the compounds in the environment. Therefore, it has been observed that the estuary system needs urgent corrective measures.

Keywords: organic matter, seasonality, sewage, ecological risk.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	1
CAPÍTULO 1. Sistema estuarino Sergipe-Poxim: caracterização das matrizes água e sedimento superficiais, e ostras (<i>Crassostrea</i> sp.).....	2
1.1 INTRODUÇÃO	3
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
1.2.1 Atividades antropogênicas em torno de estuários.....	7
1.2.2 Sedimento.....	10
1.2.3 Água.....	12
1.2.4 Ostras (<i>Crassostrea</i> sp.).....	15
1.3 OBJETIVOS	17
1.3.1 Objetivo Geral.....	17
1.3.2 Objetivos Específicos.....	17
1.4 MATERIAIS E MÉTODOS	18
1.4.1 Descrição da área de estudo.....	18
1.4.2 Coleta de amostras.....	26
1.4.3 Equipamentos.....	28
1.4.4 Reagentes e Soluções padrão.....	28
1.4.5 Limpeza do materiais e Descarte de resíduos.....	29
1.4.6 Caracterização dos Sedimentos superficiais.....	29
1.4.7 Caracterização das Águas Superficiais.....	29
1.4.8 Caracterização das Ostras (<i>Crassostrea</i> sp.).....	30
1.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
1.5.1 Caracterização dos Sedimentos superficiais.....	31
1.5.2 Caracterização das Águas superficiais.....	35
1.5.3 Caracterização das Ostras (<i>Crassostrea</i> sp.).....	39
1.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
REFERÊNCIAS	41
CAPÍTULO 2. Avaliação do aporte de esgoto sanitário: distribuição sazonal e fontes de esteróis no sistema estuarino Sergipe-Poxim.....	50
2.1 INTRODUÇÃO	51
2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	53

2.2.1	Compostos esteroidais	53
2.2.2	Esteróis em ambientes aquáticos.....	55
2.2.3	Fontes de esteróis no ambiente.....	58
2.2.4	Técnica empregada na análise de esteróis.....	60
2.3	OBJETIVOS.....	62
2.3.1	Objetivo Geral.....	62
2.3.2	Objetivos Específicos.....	62
2.4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
2.4.1	Reagentes e Soluções padrão.....	63
2.4.2	Condições cromatográficas.....	63
2.4.3	Extração e Derivatização dos esteróis.....	64
2.4.4	Limpeza de materiais e Descarte de resíduos.....	65
2.4.5	Análises estatísticas.....	65
2.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
2.5.1	Adaptação das condições cromatográficas.....	66
2.5.2	Concentração e Distribuição dos esteróis.....	67
2.5.3	Análises estatísticas.....	74
2.5.4	Avaliação da contaminação de esgoto.....	77
2.5.5	Níveis de coprostanol em outros trabalhos.....	80
2.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	83
	REFERÊNCIAS.....	84
CAPÍTULO 3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no sistema estuarino tropical Sergipe-Poxim: Efeito da maré, Risco ecológico, Fontes e Bioacumulação.....		90
3.1	INTRODUÇÃO.....	91
3.2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	93
3.2.1	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	93
3.2.2	HPA em ambientes aquáticos.....	97
3.2.3	Fontes dos HPA.....	100
3.2.4	Risco ecológico associado aos HPA em água e sedimento.....	103
3.2.5	Fator de bioacumulação (BAF).....	106
3.2.6	Técnicas empregadas na análise de HPA.....	107
3.3	OBJETIVOS.....	108

3.3.1	Objetivo Geral.....	108
3.3.2	Objetivos Específicos.....	108
3.4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	109
3.4.1	Reagentes, Padrões e Soluções padrão.....	109
3.4.2	Ativação do cobre.....	109
3.4.3	Desenvolvimento das condições cromatográficas e espectrométricas.....	109
3.4.4	Condições cromatográficas e espectrométricas.....	110
3.4.5	Extração dos HPA.....	110
3.4.5.1	Extração de HPA em Sedimentos superficiais e Ostras (<i>Crassostrea</i> sp.)....	110
3.4.5.2	Extração de HPA em Águas.....	111
3.4.6	Análises estatísticas.....	112
3.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	113
3.5.1	Desenvolvimento das condições cromatográficas e espectrométricas.....	113
3.5.2	Água superficial.....	121
3.5.2.1	Concentração, Distribuição e Sazonalidade dos HPA na água.....	121
3.5.2.2	Risco ecológico dos HPA determinados na água superficial.....	131
3.5.2.3	Fontes dos HPA determinados na água.....	133
3.5.3	Sedimento superficial.....	138
3.5.3.1	Concentração, Distribuição e Sazonalidade dos HPA no sedimento.....	138
3.5.3.2	Fontes dos HPA determinados no sedimento.....	147
3.5.4	Ostra (<i>Crassostrea</i> sp.).....	150
3.5.4.1	Concentração, Distribuição e Sazonalidade dos HPA nas ostras.....	150
3.5.4.2	Fontes dos HPA determinados nas ostras.....	155
3.5.4.3	Fator de bioacumulação (BAF).....	157
3.5.4.4	Relação entre as matrizes estudadas.....	158
3.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	161
	REFERÊNCIAS.....	162
	CONCLUSÃO.....	172

Dedico a minha esposa Rafaela,
aos meus pais José e Marinalva,
aos meus irmãos Geunesse,
Geovania, Jane, Rosangela e
Magno; e aos meus sobrinhos
Guilherme, Rayssa, Yan e Takeo.

OYSTERS

if you're lucky enough to find a pearl
– you're one lucky shucker –

AGRADECIMENTOS

Ao meu Senhor Jesus Cristo por ter me sustentado com todo o Teu amor. “Até aqui o Senhor nos ajudou.” I Samuel 7.12.

A minha esposa Rafaela, que me tem abençoado e cuidado de mim.

Em nome de toda a minha família, agradeço aos meus pais José e Marinalva, pelo amor incondicional.

Aos meus irmãos de fé da Igreja Batista Coroa do Meio, em nome do meu pastor José Ramos e Mirani, sua esposa, bem como aos meus “filhos” adolescentes.

Ao meu orientador prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre por todas as bênçãos que me proporcionou durante este doutoramento, principalmente pela educação, calma, conhecimento e ajuda paterna em momentos muito difíceis.

A minha coorientadora profa. Dra. Flaviana Cardoso Damasceno pelas observações técnicas importantes.

A equipe do laboratório de compostos orgânicos poluentes (LCP2), principalmente a Ewerton, por sua amizade e por ter contribuído em tudo o que precisei.

Aos meus colegas de curso, principalmente a Fabricio e Joseane pelos conselhos.

A Dra. Morgana Frena, por sua grata atenção e agilidade com que conduz sua orientação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ, por todo o apoio logístico, principalmente pela condução do processo que me proporcionou ir à Brown University.

Aos professores do PPQQ pelas aulas ministradas.

A Brown University, em nome do prof. Dr. Yongsong Huang, bem como a Rafael Taroza, Nora Richter e demais integrantes do grupo de pesquisa pelo ensino, acolhimento e atenção.

A Universidade Federal de Sergipe pelas instalações.

Ao CLQM (Centro de Laboratórios de Química Multiusuários) da Universidade Federal de Sergipe pelo suporte às análises.

As agências de fomento FAPITEC (Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação do Estado de Sergipe) e CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro concedido.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%areia	Porcentagem de areia
%COT	Porcentagem de carbono orgânico total (do inglês <i>Carbon Organic Total</i>)
%lama	Porcentagem de lama
%lip	Porcentagem lipídica
%MO	Porcentagem de matéria orgânica
$\Sigma 2\text{-}3\text{anéis}$	Somatório dos HPA de 2 a 3 anéis
$\Sigma 4\text{-}6\text{anéis}$	Somatório dos HPA de 4 a 6 anéis
$\Sigma_{46}\text{HPA}$	Somatório de 46 HPA
$\Sigma 4\text{anéis}$	Somatório dos HPA de 4 anéis
$\Sigma 5\text{anéis}$	Somatório dos HPA de 5 anéis
ΣHMM	Somatório dos HPA de alta massa molecular
ΣLMM	Somatório dos HPA de baixa massa molecular
$\Sigma \text{LMM}/\Sigma \text{HMM}$	Soma dos HPA de baixa massa molecular/ soma dos HPA de alta massa molecular
$\Sigma \text{esteróis}$	Somatório dos esteróis
ΣHPA	Somatório dos HPA
$\Sigma \text{naftaleno}$	Somatório do naftaleno
ACE	Acenaftileno
ACENA	Acenafteno
ACENA-d ₁₀	Acenafteno-d ₁₀
ANT	Antraceno
ANT/(ANT+FEN)	antraceno/(antraceno + fenantreno)
APA	Área de proteção ambiental
ASE	Extrator de fluxo acelerado (do inglês <i>accelerated solvent extraction</i>)
BaA	Benzo(a)antraceno
BaA/(BaA+CRI)	Benzo(a)antraceno/(Benzo(a)antraceno + Criseno)
BAF	Fator de bioacumulação (do inglês <i>bioaccumulation factor</i>)
BaP	Benzo(a)pireno
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BbF/BkF	Benzo(b)fluoranteno/Benzo(k)fluoranteno

BEP	Barris equivalentes de petróleo
BghiP	Benzo(g,h,i)perileno
BHRS	Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe
BkF	Benzo(k)fluoranteno
BSTFA	N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
BV	Baía Vitória
$C_{\Sigma\text{HPA}}$	Concentração somada dos HPA
CC	Corrente contínua
CE	Condutividade elétrica
Chola	Colestanol
Chole	Colesterol
C_{HPA}	Concentração de determinado HPA
CID	Célula de colisão (do inglês <i>Collision Induced Decomposition</i>)
cm	centímetro
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cond	Condutividade
Comp	Comprimento
Cop	Coprostanol
Corganismo	Concentração dos contaminantes no organismo
CRI	Criseno
CRI-d ₁₀	Criseno-d ₁₀
Csedimento e água	concentração dos contaminantes no sedimento e na água
DahA	Dibenzo(a,h)antraceno
DESO	Companhia de Saneamento de Sergipe
DPR%	Porcentagem de Desvio Padrão Relativo
EC	Energia de colisão
EPAM	Estuário Piraquê-Açú-Mirim
ERL	Baixa faixa de efeito (do inglês <i>Effect range low</i>)
EUA	Estados Unidos da América
eV	Elétrons Volts
F1	Fração 1
F2	Fração 2
FCA	Ferrovia Centro-Atlântica

FEN	Fenantreno
FEN-d ₁₀	Fenantreno-d ₁₀
FLT	Fluoranteno
FLT/(FLT+PIR)	fluoranteno/(fluoranteno + pireno)
FLU	Fluoreno
FM	Formula molecular
GC	Cromatografia em fase gasosa (do inglês <i>Gas Chromatography</i>)
GC-MS	Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas mono quadrupolo (do inglês <i>Gas Chromatography – Mass Spectrometry</i>)
GC-MS/MS	Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas triplo quadrupolo (do inglês <i>Gas Chromatography – Tandem Mass Spectrometry</i>)
HMM	maior massa molecular (do inglês <i>high molecular mass</i>)
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
I1 e I2	Íon de quantificação 1 e 2
IARC	Agência internacional de pesquisa sobre câncer (do inglês <i>International Agency for Research on Cancer</i>)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IcdP	Indeno(1,2,3-cd)pireno
K _{ow}	Coefficiente de partição octanol/água
LC-NH ₂	Amino-propilsilil
LD	Limite de Detecção
lip	Lipídios
LLE	Extração líquido-líquido (do inglês <i>liquid-liquid extraction</i>)
LMP	Limite máximo permitido
Log K _{ow}	Logaritmo do coeficiente de partição octanol/água
LMM	menor massa molecular (do inglês <i>low molecular mass</i>)
LQ	Limite de Quantificação
m	metro
m/z	Íon massa/carga

MM	Massa molar
MO	Matéria Orgânica
MOD	Matéria orgânica dissolvida
MOP	Matéria orgânica particulada
MOS	Matéria orgânica sedimentada
MPCs	Concentrações máximas permitidas (do inglês <i>Maximum Permissible Concentrations</i>)
MPS	Material Particulado Suspenso
MRM	Monitoramento de reações múltiplas (do inglês <i>Multiple Reaction Monitoring</i>)
MS-MS	Massas-Massas
n.d.	Não detectado
NAF	Naftaleno
NAF-d ₈	Naftaleno-d ₈
NCs	concentrações negligenciáveis (do inglês <i>Negligible Concentrations</i>)
NOAA	Administração Oceânica e Atmosférica Nacional (do inglês <i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>)
O	Ostra
O1 _d	Amostra de ostra – estação O1 período seco (d = dry)
O1 _r	Amostra de ostra – estação O1 período chuvoso (r = rainy)
OMS	Organização mundial da saúde
PC1	Primeiro componente principal
PC2	Segundo componente principal
PCA	Análises de Componentes Principais (do inglês <i>Principal Component Analysis</i>)
PCB	Bifenilas Policloradas (do inglês <i>Polychlorinated Biphenyl</i>)
PE	Ponto de ebulição
PEL	Provável nível de efeito (do inglês <i>Probable effect level</i>)
PER-d ₁₂	Perileno-d ₁₂
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro
pH	potencial Hidrogeniônico
pi	Padrão interno

PIR	Pireno
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
Prof	Profundidade
pTer-d ₁₄	<i>p</i> -Terphenyl-d ₁₄
PV	Pressão de vapor
Q1	Íon de quantificação 1
Q ₁	Quadrupolo 1
Q ₂	Célula de colisão
Q ₃	Quadrupolo 3
Quali	Quantificação
Quanti	Quantificação
QV	Valores de qualidade (do inglês <i>Quality Values</i>)
r	Fator de correlação
<i>R</i> ₁	Razão 1
<i>R</i> ₂	Razão 2
<i>R</i> ₃	Razão 3
<i>R</i> ₄	Razão 4
RD	Razões diagnósticas
REC%	Porcentagem de Recuperação
REC%	Porcentagem de recuperação
ROS	Espécies reativas de oxigênio (do inglês <i>reactive oxygen species</i>)
RQ	Coeficiente de risco (do inglês <i>risk quotient</i>)
RQ _{ΣHPA(MPCs)}	Coeficiente de risco para o somatório dos HPA para MCPs
RQ _{ΣHPA(NCs)}	Coeficiente de risco para o somatório dos HPA para NCs
S	Sedimento
s	Desvio padrão
S1 _d	Amostra de sedimento – estação S1 período seco (d = dry)
S1 _r	Amostra de sedimento – estação S1 período chuvoso (r = rainy)
SA	Solubilidade em água
Sal	Salinidade
sBHRP	sub-Bacia Hidrográfica do Rio Poxim
SCAN	Modo de varredura completo
SH	Solubilidade em hexano

SIM	Monitoramento de íons selecionados
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
Stig	Stigmasterol
SHPA	Σ HPA
S2-3anéis	Σ 2-3anéis
S4-6anéis	Σ 4-6anéis
TECARMO	Terminal aquaviário de Aracaju
TEFs	Fatores de equivalência tóxicos (do inglês, <i>Toxic Equivalency Factors</i>)
TEL	Nível de efeito limite (do inglês <i>Threshold effect level</i>)
Temp	Temperatura
t _R	Tempo de retenção
Tra	Transparência
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês <i>United States Environmental Protection Agency</i>)
W	Água
W1 _d	Amostra de água – estação W1 período seco (d = dry)
W1 _r	Amostra de água – estação W1 período chuvoso (r = rainy)
β-sit	β-sitosterol

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama mostrando a relação entre a porcentagem de ácido carbônico (H_2CO_3), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) e o pH.....	12
Figura 1.2. Precipitação da chuva acumulada mensal no ano de 2017.....	18
Figura 1.3. Processos naturais de sedimentação ocorridos no sistema estuarino Sergipe-Poxim: (a) em 1894. Fonte: Wanderley (2013) [13] apud Base cartográfica BRASIL (Ministério da Marinha, 1894); (b) Processos antrópicos de urbanização em 2013. Fonte: Governo de Sergipe [87].....	21
Figura 1.4. Rede de canais a céu aberto conectados ao sistema estuarino Sergipe-Poxim. (1) Antigo rio Tramandaí Pequeno; (2) Antigo rio Tramandaí. Fonte: <i>Google maps</i>	22
Figura 1.5. Tubulação de drenagem abaixo da ponte Gilberto Vila-Nova de Carvalho no Rio Poxim (Foto: próprio autor).....	22
Figura 1.6. Imagem aérea da região da Praia Formosa (Fotos: próprio autor).....	23
Figura 1.7. Praia Formosa, local considerado ponto turístico da cidade de Aracaju/SE: (a) Antes da construção (Foto: André Moreira); (b) Após a construção (Foto: próprio autor); (c) Área do manguezal afetada pela poluição; (d,e) esgoto a céu aberto retido pelos bancos de areia; (f) Remoção de areia para abertura do canal (Foto: próprio autor).....	24
Figura 1.8. Mapa da área de estudo mostrando as estações de amostragem, coordenadas e pontos de referência no sistema estuarino Sergipe-Poxim.....	27
Figura 1.9. Ostra (<i>Crassostrea</i> sp.) coletada no sistema estuarino Sergipe-Poxim	30
Figura 1.10. Variação dos parâmetros granulométricos e matéria orgânica nas estações de coleta: (a) período seco e (b) período chuvoso.....	32
Figura 1.11. Variação das características dos pontos de coleta e propriedades físico-químicas determinadas nas amostras de água do sistema estuarino Sergipe-Poxim: (a) período seco e (b) período chuvoso.....	38
Figura 2.1. Transformação do (a) colesterol em (b) colestanol e (c) coprostanol. Fonte: adaptado de Grimalt <i>et al.</i> 1990 [32].....	54
Figura 2.2. Cromatograma dos esteróis no modo SIM.....	66
Figura 2.3. Variação nas concentrações dos esteróis entre as estações de coleta e por período: (a) período seco e (b) período chuvoso.....	70

Figura 2.4. Gráficos (a) casos (<i>scores</i>) e (b) variáveis (<i>loadings</i>) dos dois componentes principais: (a) estações de amostragem; (b) variáveis numeradas: coprostanol (cop), colesterol (chole), colestanol (chola), estigmasterol (stig) e β -sitosterol (β -sit).....	76
Figura 2.5. Gráfico de dispersão de (a) Razão 2 (R_2 = coprostanol/(coprostanol + colestanol) <i>versus</i> Razão 3 (R_3 = coprostanol/colestanol) em sedimentos superficiais do sistema estuarino Sergipe-Poxim.....	79
Figura 3.1. Mecanismo de formação dos HPA por meio de pirólise [28].....	93
Figura 3.2. Estruturas moleculares dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados prioritários pela USEPA.....	94
Figura 3.3. Sequência de janelas de aquisição no modo Scan. Cromatograma A (Método A); e Cromatograma B (Método B) (2,0 ng mL ⁻¹ em n-hexano).....	115
Figura 3.4. Cromatogramas de íons modo MRM (em n-hexano, 2 μ g mL ⁻¹). (1) naftaleno-d ₈ ; (2) naftaleno; (3) acenaftileno; (4) acenafteno-d ₁₀ ; (5) acenafteno; (6) fluoreno, (7) fenantreno-d ₁₀ ; (8) fenantreno; (9) antraceno; (10) fluoranteno; (11) pireno; (12) p-Terfenil-d ₁₄ (13) benzo(a)antraceno, (14) criseno-d ₁₂ ; (15) criseno, (16) benzo(b)fluoranteno, (17) benzo(k)fluoranteno, (18) benzo(a)pireno; (19) perileno-d ₁₂ ; (20) Indeno(1,2,3-cd)pireno, (21) Dibenzo(a,h)antraceno, (22) benzo(g,h,i)perileno.....	116
Figura 3.5. Espectro de massas típico do naftaleno [61,62].....	120
Figura 3.6. Espectro de massas do naftaleno (modo MRM), após a fragmentação do íon precursor (M^+ 128).....	120
Figura 3.7. Mudança sazonal na composição percentual dos HPA no período seco (a) e período chuvoso (b); dos HPA/anéis dissolvidos na coluna de água do sistema estuarino Sergipe-Poxim.....	124
Figura 3.8. Testes de correlação de Pearson para verificar a relação entre salinidade <i>vs</i> Σ HPA; (a) período seco e (b) período chuvoso.....	128
Figura 3.9. Contribuição percentual (%) por anéis a partir dos valores do quociente de risco [$RQ_{\Sigma HPA (NCs)}$] determinados em água superficial do sistema estuarino Sergipe-Poxim.....	133

Figura 3.10. Gráficos (a) casos (<i>scores</i>): soma dos HPA; e (b) variáveis (<i>loadings</i>): estações amostrais dos dois principais componentes para PCA em águas superficiais.....	137
Figura 3.11. Mudança sazonal na composição percentual do Σ HPA em (a) período seco e (b) período chuvoso; e na concentração total em ng g^{-1} em (c) dos HPA/anéis nos sedimentos superficiais do sistema estuarino Sergipe-Poxim.....	141
Figura 3.12. Contribuição percentual (%) por anéis a partir dos valores do quociente de risco $[\text{RQ}_{\Sigma\text{HPA (NCs)}}]$ determinados em água superficial do sistema estuarino Sergipe-Poxim.....	147
Figura 3.13. Gráficos (a) casos (<i>scores</i>): soma dos HPA; e (b) variáveis (<i>loadings</i>): estações amostrais dos dois principais componentes para PCA em sedimentos superficiais.....	149
Figura 3.14. Mudança sazonal na composição percentual dos HPA nos períodos seco (a) chuvoso (b); e na concentração total em ng g^{-1} em (c) dos HPA/anéis nas ostras do sistema estuarino Sergipe-Poxim.....	153
Figura 3.15. Gráficos (a) casos (<i>scores</i>) - HPA dos dois principais componentes e (b) variáveis (<i>loadings</i>) - estações de amostragem.....	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Escala granulométrica de Wentworth.....	10
Tabela 1.2. Dados da coleta nos dias da coleta no sistema estuarino Sergipe-Poxim, Segundo a tábua das marés do ano de 2017 para a Capitania dos Portos de Sergipe, Brasil – Tábua das marés (2017).....	26
Tabela 1.3. Características dos sedimentos superficiais coletados no sistema estuarino Sergipe-Poxim.....	32
Tabela 1.4. Comparação dos resultados de granulometria em três pontos de amostragem próximos e coletados neste trabalho e no estudo de Lima <i>et al.</i> (2012) [37].....	34
Tabela 1.5. Características das estações de coleta e propriedades físico-químicas das águas coletadas: pH, Condutividade (Cond, em mS/cm), Salinidade (Sal, em ‰), Transparência (Tra, em metros), Temperatura (Temp, em °C) e Profundidade da estação. (Prof, em metros).....	35
Tabela 1.6. Comparação dos resultados de pH em três estações de amostragem próximas e coletadas neste trabalho e no estudo de Santos (2014) [83].....	37
Tabela 1.7. Matriz de correlação apresentando resultados de correlação entre as características das águas superficiais coletadas do sistema estuarino Sergipe-Poxim nos períodos seco e chuvoso: características e propriedades físico-químicas.....	38
Tabela 1.8. Parâmetros de caracterização das ostras (<i>Crassostrea</i> sp.).....	39
Tabela 2.1. Nome comum, Fórmula molecular e Massa molecular dos esteróis utilizados neste trabalho.....	53
Tabela 2.2. Razões diagnósticas dos esteróis coprostanol, colestanol e/ou colesterol como indicativo de fontes biogênicas ou de esgoto fecal.....	59
Tabela 2.3. Dados cromatográficos: t_R (tempo de retenção), Q1 (íon m/z de quantificação), I1 (íon m/z de qualificação 1) e I2 (íon m/z de qualificação 2).....	67
Tabela 2.4. Dados relativos as equações das curvas analíticas, linearidade, limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para 4 esteróis deste trabalho.....	68

Tabela 2.5. Concentração (ng g^{-1}) e somatório (Σ esteróis) individual dos esteróis nas amostras de sedimento superficial coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim, nos períodos seco e chuvoso.....	69
Tabela 2.6. Coeficientes de correlação de Pearson (matriz de correlação) para as concentrações de coprostanol <i>versus</i> %lama e %MO no período seco _d (n = 16) e no período chuvoso _r (n = 16).....	75
Tabela 2.7. Razões de esteróis coprostanol, colesterol e colestanol determinados nas amostras de sedimento superficial coletados no sistema estuarino Sergipe-Poxim.....	78
Tabela 2.8. Comparação dos níveis (ng g^{-1}) de coprostanol em Sergipe e em outras partes do mundo.....	82
Tabela 3.1. Propriedades físico-químicas dos HPA prioritários: Fórmula molecular (FM); massa molecular (MM em g mol^{-1}); solubilidade em água (SA em mg L^{-1} a 25 °C), solubilidade em hexano (SH em $\text{g}/100\text{g}$ a 25 °C), coeficiente de partição octanol/água (Log K_{ow}), pressão de vapor (PV em Pa a 25 °C) e ponto de ebulição (PE em °C).....	95
Tabela 3.2. Razões diagnósticas e seus valores tipicamente relatados para processos específicos.....	101
Tabela 3.3. Fatores de equivalência tóxicos (TEF) para cada HPA, bem como os valores médios dos $\text{RQ}_{(\text{NC})}$ e $\text{RQ}_{(\text{MPC})}$ em água e sedimento.....	104
Tabela 3.4. Classificação de risco de HPA individuais e Σ HPA.....	105
Tabela 3.5. Condições cromatográficas testadas: método A; método B, e os Cromatogramas A (método A); B (método B); no modo Scan ($2,0 \text{ ng mL}^{-1}$ em n-hexano): *naftaleno (1), acenaftileno (2), acenafteno (3), fluoreno (4), fenantreno (5), antraceno (6), fluoranteno (7), pireno (8), benzo-a-antraceno (9), criseno (10), benzo-b-fluoranteno (11), benzo-k-fluoranteno (12), benzo-a-pireno (13), indeno(1,2,3-c,d)-pireno (14), dibenzo(a,h)antraceno (15) e benzo(g,h,i)perileno (16).....	114
Tabela 3.6. Os tempos de retenção (t_R), íon de quantificação (Quanti), íons de qualificação (Quali 1 e 2), as transições no modo de monitoramento por reação múltipla (MRM) e a energia de colisão (EC) para cada transição.....	119

Tabela 3.7. Dados relativos as equações das curvas analíticas, linearidade (r), limites de detecção (LD em ng L^{-1}) e limites de quantificação (LQ em ng L^{-1}) para os HPA em águas.....	121
Tabela 3.8. Concentrações (ng g^{-1}) dos HPA presentes nas águas superficiais coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim no período seco.....	122
Tabela 3.9. Concentrações (ng g^{-1}) dos HPA presentes nas águas superficiais coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim no período chuvoso.....	123
Tabela 3.10. Variação da soma dos HPA (em ng g^{-1}) por período de coleta em regiões de Sergipe e em outras partes do mundo.....	125
Tabela 3.11. Resultados da matriz de correlação de Pearson referentes a distribuição dos HPA e características das águas superficiais coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim.....	129
Tabela 3.12. Valores de RQ dos HPA nas amostras de água superficial coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim.....	132
Tabela 3.13. Resultados das razões diagnósticas determinados nas águas superficiais (período seco).....	134
Tabela 3.14. Resultados das razões diagnósticas determinados nas águas superficiais (período chuvoso).....	135
Tabela 3.15. Dados relativos as equações das curvas analíticas, linearidade (r), limites de detecção (LD em ng g^{-1}) e limites de quantificação (LQ em ng g^{-1}) para os HPA em sedimentos.....	138
Tabela 3.16. HPA quantificados nos sedimentos superficiais do sistema estuarino Sergipe-Poxim (em ng g^{-1}). Amostras S1 _d a S15 _d , total dos HPA por amostra (ΣHPA), total dos HPA por número de anéis ($\Sigma\text{HPA2-3anéis}$; $\Sigma\text{HPA4-6anéis}$): período seco.....	139
Tabela 3.17. HPA quantificados nos sedimentos superficiais do sistema estuarino Sergipe-Poxim (em ng g^{-1}). Amostras S1M _r a S15 _r , total dos HPA por amostra (ΣHPA), total dos HPA por número de anéis ($\Sigma\text{HPA2-3anéis}$; $\Sigma\text{HPA4-6anéis}$): período chuvoso.....	140
Tabela 3.18. Variação da soma dos HPA (em ng g^{-1}) em sedimentos no Brasil e em outras partes do mundo.....	142

Tabela 3.19. Guia de toxicidade (NOAA) e faixa de concentração de HPA em sedimentos coletados a partir do sistema estuarino Sergipe-Poxim em ambos os períodos.....	145
Tabela 3.20. Valores de RQ dos HPA em águas superficiais coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim.....	146
Tabela 3.21. Resultados das razões diagnósticas dos HPA determinados nos sedimentos do sistema estuarino Sergipe-Poxim (período seco e chuvoso).....	148
Tabela 3.22. Dados relativos as equações das curvas analíticas, linearidade (r), limites de detecção (LD em ng g^{-1}) e limites de quantificação (LQ em ng g^{-1}) para os HPA em ostras (<i>Crassostrea</i> sp.).....	150
Tabela 3.23. HPA quantificados nas ostras do sistema estuarino Sergipe-Poxim (em ng g^{-1}). Amostras O1M _d a O15 _r , total dos HPA por amostra ($\sum\text{HPA}$), total dos HPA por número de anéis ($\sum 2\text{-}3\text{anéis}$; $\sum 4\text{-}6\text{anéis}$): períodos seco e chuvoso.	151
Tabela 3.24. Variação da soma dos HPA (em ng g^{-1}) determinados em organismos bivalves no Brasil e em outras partes do mundo.....	152
Tabela 3.25. Resultados da matriz de correlação de Pearson referentes a distribuição dos HPA e características biológicas das ostras coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim no período seco.....	155
Tabela 3.26. Resultados das razões diagnósticas dos HPA determinados nas ostras do sistema estuarino Sergipe-Poxim (período seco e chuvoso).....	156
Tabela 3.27. Fatores de bioacumulação de HPA nas ostras para o $\sum\text{HPA}$, $\sum 2\text{-}3\text{anéis}$ e $\sum 4\text{-}6\text{anéis}$ relacionados a sedimento ou água.....	157

APRESENTAÇÃO

Esta pesquisa fundamenta-se na Química Analítica Ambiental e Análise de Traços. Em pleno século XXI, ainda são observados em cidades brasileiras, canais de macrodrenagem que recebem grande parte do esgoto doméstico e industrial. Muitas vezes sem tratamento, os esgotos são despejados nos ambientes aquáticos em torno das cidades e em Aracaju, capital de Sergipe, isto não é diferente. Além disso, nesta cidade são observados um grande fluxo de veículos automotores, queima de biomassa ou combustíveis fósseis, exploração de petróleo *offshore* e casos de derrame de óleo no litoral aracajuano. Neste sentido, delineou-se o objetivo central de avaliar compostos lipídicos em matrizes ambientais. Para tanto, o foco central esteve na avaliação da qualidade dos sedimentos, águas e ostras (*Crassostrea* sp.) coletados no sistema estuarino Sergipe-Poxim, ecossistema muito importante para a cidade, por meio da identificação de marcadores geoquímicos.

Para melhor compreensão, esta tese foi dividida em três capítulos. No capítulo 1 serão apresentados o sistema estuarino Sergipe-Poxim e a coleta, transporte e caracterização das amostras de água e sedimentos superficiais, e ostras (*Crassostrea* sp.), servindo como base para entender o ambiente de estudo. No capítulo 2 serão apresentados dados referentes aos níveis de concentração de compostos esteroidais em sedimentos, bem como suas fontes, distribuição sazonal e áreas críticas do descarte de esgoto doméstico. Por fim, no capítulo 3 serão apresentados dados referentes aos níveis de concentração, distribuição, efeito da maré e fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nas três matrizes, bem como um diagnóstico de possíveis efeitos tóxicos nos organismos, fator de bioacumulação e possíveis riscos ecológicos. No final de todos os capítulos, apresentar-se-á a conclusão.

CAPÍTULO 1

SISTEMA ESTUARINO SERGIPE-POXIM: CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES ÁGUA E SEDIMENTO SUPERFICIAIS, E OSTRAS (*CRASSOSTREA* SP.)

1.1 INTRODUÇÃO

O crescimento urbano nas zonas costeiras representa um forte impacto ao conjunto de ecossistemas aquáticos, dentre os quais o estuário é um dos mais afetados [1-4]. Este ambiente é adaptado às flutuações climáticas e ambientais, com grande resiliência e resistência às intempéries naturais, atuando como “sistemas tampão”, impedindo que os efeitos de tormentas e outros eventos climáticos oriundos dos oceanos se propaguem pelos continentes adentro. No entanto, os estuários demonstram também uma enorme fragilidade ambiental, já que são facilmente perturbados e, muitas vezes, de modo irreversível pelas atividades humanas [5].

A palavra “estuário” provém do latim *aestuarium* (pântano ou canal), *aestus* (maré) ou *aestuo* (espuma que flutua) e, sob o aspecto conceitual clássico, Pritchard (1955) [6] afirmou:

“Estuário é um corpo de água semifechado, com uma livre ligação com o oceano aberto, no interior do qual a água do mar é mensuravelmente diluída pela água doce originada da drenagem continental”.

Portanto, os estuários são ecótonos, região de transição formada entre dois ou mais biomas de fronteira (interface continente/oceano), em condições altamente variáveis, de elevada produtividade primária, biota diversificada e muitos nichos alimentares, o qual promove um ambiente propício para a exploração a partir da atividade humana, principalmente através da implantação de indústria de pescado, construção de portos e marinas, turismo e ocupação urbana, dentre outros [4,7-10].

Porém, quanto mais próximos aos centros urbanos, maior o impacto antropogênico que atinge os estuários, resultando em mudanças hidrodinâmicas locais com perdas significativas de território, principalmente pela exploração imobiliária, e danos à qualidade da água, o que pode afetar a saúde de organismos residentes ou transeuntes [11,12]. Então, atividades antropogênicas como aterramento, desmatamento de manguezais, poluição por resíduos sólidos (plásticos e outros detritos), queimada de lixo, dragagem, ostreicultura, carcinicultura, construção de praia artificial, despejos de resíduos industriais e domésticos, canais de escoamento urbano, introdução de espécies exóticas, navegação, resíduos de embarcações, queima de biomassa, uso de combustíveis fósseis e exploração de petróleo *offshore* podem representar uma contribuição negativa a um sistema ecológico tal qual o estuarino Sergipe-Poxim [5].

O sistema estuarino Sergipe-Poxim é um bom exemplo para entender a relação entre as atividades antropogênicas e suas influências no ecossistema. Localizado no Nordeste do Brasil, este ambiente aquático é um dos principais sistemas estuarinos do estado de Sergipe e uma importante fonte econômica para a cidade de Aracaju [13]. Não obstante, as atividades antropogênicas podem representar forte influência na dinâmica fluvial deste ambiente.

Os estuários muitas vezes atuam como um “filtro” para matéria originária de fontes terrestres e, conseqüentemente, desempenham um papel crucial no transporte e destino dos compostos poluentes [14]. Um estuário dominado pela maré é característico da interação entre as correntes ribeirinhas e das marés, e as suas interações conduzem à mistura de águas doces fluviais e costeiras salinas, isto é, a mistura estuarina [14]. Os rios carregam toda sua carga mineral (ex. argilominerais) e coloides orgânicos em solução para o oceano [15]. No entanto, vários elementos químicos não conseguem transpor a barreira dos estuários. Nestes locais, as águas doce e salgada se misturam, causando uma substancial diminuição da constante dielétrica da água, permitindo que pequenas partículas vizinhas se aproximem e coalesçam, promovendo floculação e expressiva precipitação de coloides com adsorção de vários elementos químicos inorgânicos e orgânicos [15]. Este fenômeno é amplificado pela abundância da matéria orgânica nos estuários. Ou seja, a salinidade funciona como sistema de heterogeneidade espacial e determina, dentre outros fatores: (1) a sedimentação; (2) a composição química; e (3) a distribuição de organismo em estuários [4].

Em relação aos organismos, a massa de material floculado proporciona o crescimento de uma abundante e variada flora microbiana, a qual é uma fonte fundamental de alimento para organismos planctônicos e bentônicos [4]. A fauna de estuários é predominantemente marinha nas regiões mais próximas do oceano e espécies de água doce são mais abundantes em baixas condições salinas (até 5‰) [4]. Em relação à sedimentação, nos estuários, além de sedimentos de origem inorgânica, há uma grande variedade de matéria orgânica (MO), resultante da decomposição de organismos e produtos de excreção [4]. A MO está presente em ambientes estuarinos e ao longo de costas adjacentes como MO dissolvida (MOD), a qual pode ser transformada em MO particulada (MOP) pela ação da salinidade e mecanismos de floculação e, conseqüentemente, em MO sedimentada (MOS) [16]. Sendo assim, os sedimentos dos estuários, por exemplo, refletem a complexa e dinâmica natureza desse ecossistema,

sendo a deposição destes decorrente do trabalho da água costeira, da distribuição de correntes no interior do estuário e do fluxo a partir dos rios [4].

Então, é na natureza desta MO que se encontram fontes de informação valiosas a respeito da composição química do ambiente e dos organismos, através das quais é possível identificar, por exemplo, mudanças climáticas e o impacto causado por atividades antropogênicas [10,17,18]. A matéria orgânica sedimentada (MOS) e os poluentes presentes nos estuários são importantes direcionadores das mudanças ecológicas observadas em um conjunto de organismos bentônicos e, portanto, biopolímeros como os lipídios (lip), podem ser utilizados tanto como indicadores da qualidade dos compartimentos ambientais estuarinos quanto para diagnosticar o risco a saúde dos organismos, sendo estes associados a fontes antropogênicas de petróleo e esgoto [19]. Assim, trabalhos na literatura utilizam a composição química lipídica na detecção de marcadores geoquímicos em água, sedimento ou em organismos bioacumuladores residentes no ambiente estuarino [16,18-22].

A geoquímica dos sistemas aquáticos tenta explicar o comportamento dos marcadores em um ambiente extremamente dinâmico, levando em consideração aspectos como mudanças climáticas, fontes, sazonalidade, transporte, distribuição, toxicologia e interferência antrópica [20,23]. Consequentemente, estudos indicam os lipídios como marcadores orgânicos alvos na determinação dos ciclos biogeoquímicos [24,25]. Portanto, estes marcadores moleculares lipídicos, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e esteróis, são considerados impressões digitais dos ambientes aquáticos, diagnosticando efeitos antropogênicos [2,26].

Os marcadores moleculares são compostos estáveis de estrutura química intrinsecamente ligada ao precursor biológico [15,27]. Sua identidade lipídica serve para identificar a condição ambiental atual ou reconstruir a identidade histórica da microrregião, caracterizar a natureza da matéria orgânica e fornecer dados sobre mudanças paleoclimáticas [15,16,19,28]. Alguns destes, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), são considerados poluentes tóxicos e seu diagnóstico pode dar um indicativo de problemas anômalos observados na fauna e flora de ecossistemas, entendendo, por exemplo, a devastação dos mangues, o sumiço de organismos mais sensíveis e mortes precoces de organismos mais resistentes [11,29]. Os esteróis são usados como marcadores para identificar atividades biogênicas ou antropogênicas de contaminação fecal [19]. Portanto, ambos os grupos de compostos podem caracterizar fontes de MO, tanto marinhas quanto terrígenas.

A estrutura dos marcadores geoquímicos mantém-se inalteradas por longos períodos, desde os primeiros estágios de deposição sob condições de baixa pressão e temperatura, referentes as alterações químicas, biológicas e físicas da matéria orgânica (diagênese), bem como no transporte por longos percursos, adsorção em material particulado, sedimentação ou até na absorção por organismos [30,31]. Consequentemente, os biomonitores bivalves são considerados excelentes no monitoramento de poluição marinha por serem organismos filtrantes que, com eficiência, bioacumulam poluentes tais como: metais traços e poluentes orgânicos persistentes (POP), presentes no ambiente onde vivem [27,32-34].

Ao contrário da análise química em água e sedimento, a utilização de bivalves traz vantagens na avaliação da poluição no ambiente aquático tais como: melhor detecção dos poluentes, biodisponibilidade e acúmulo, e os efeitos tóxicos [1]. Moluscos bivalves como as ostras, têm sido postulados como organismos indicadores ideais devido à sua ampla distribuição geográfica e sensibilidade a poluentes ambientais [11]. Na literatura registra-se que os bivalves têm baixa capacidade metabólica e alta carga corporal para contaminantes químicos, o que lhes permite acumular quantidades significativas de contaminantes através da exposição direta e indireta do meio ambiente, tornando-os biomonitores adequados de contaminantes no ambiente marinho e estuarino [35].

No entanto, não se pode desprezar as matrizes ambientais água e sedimento, pois estas trazem informações relevantes para entender o ambiente, principalmente através da detecção de marcadores. O estado de Sergipe, por exemplo, apresenta uma significativa concentração populacional na zona costeira [36]. Pouco se sabe sobre as atuais condições de saúde de estuários localizados neste estado. No sistema estuarino Sergipe-Poxim, a distribuição de marcadores moleculares é pouco conhecida, sendo que somente três trabalhos [36-38], apresentaram resultados referentes a marcadores orgânicos (*n*-alcanos e esteróis) em uma parte da região em estudo.

Portanto, é necessário diagnosticar as propriedades físico-químicas e parâmetros característicos das amostras de águas e sedimentos superficiais, bem como dos organismos bivalves coletados no ambiente. Assim, os dados de transparência, profundidade, pH, salinidade, condutividade, granulometria, porcentagem de MO (%MO), tamanho do organismo e porcentagem lipídica (%lip), podem ser usados para justificar a presença e comportamento dinâmico de marcadores na malha amostral. Vale ressaltar que este trabalho é o primeiro relacionado à caracterização geoquímica orgânica do sistema estuarino tropical Sergipe-Poxim.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 Atividades antropogênicas em torno de estuários

Um vasto número de compostos orgânicos tem sido sintetizado para diversos usos pela população, tais como pesticidas, inseticidas e herbicidas, bem como para uso em vários processos industriais. Como diversos destes compostos não existem de forma natural no meio ambiente, seus impactos podem ser significativos. Em adição, existem lançamentos no meio ambiente em quantidades acima dos permitidos. Em termos de impacto ambiental, lançamentos antropogênicos de compostos orgânicos são tipicamente os mais sérios e requerem maiores gastos e esforços para limpeza e remediação [23]. Consequentemente, a poluição das águas costeiras pela descarga de contaminantes nos rios em direção aos estuários e seu impacto sobre o ecossistema marinho, tornou-se um problema crescente em todo o mundo [39]. Assim, várias atividades antropogênicas, tais como aquicultura, turismo, sistema portuário, instalação de indústrias e pesca são desenvolvidas nos ecossistemas estuarinos.

Os manguezais da África Ocidental, por exemplo, diminuíram em mais de 25% nos últimos 25 anos, principalmente devido à urbanização rápida e descontrolada de regiões estuarinas tal como a região de Douala (manguezais do estuário do rio Wouri), uma grande cidade do território camaronês. A poluição química em sedimentos apresentou relação com a comunidade macrobentônica, sendo quantificados vários marcadores tais como os HPA, bifenilas policloradas (PCBs), metais traços e esteróis. Os dados sugeriram que o transporte de contaminantes aos manguezais afetaram a distribuição das espécies macrobentônicas, levando a uma degradação ecológica. Tal ocorrência serviu como base para entender que o rápido desenvolvimento da cidade e as atividades comerciais, associadas ao porto marítimo, estão poluindo o ambiente estuarino [40]. Portanto, a poluição dos estuários está intrinsecamente relacionada à concentração populacional em ambientes costeiros [26,41,42].

Dois terços das grandes cidades são localizadas em ambientes estuarinos e regiões adjacentes, principalmente pelo fácil intercâmbio comercial marítimo e por serem considerados ambientes turísticos [43]. Portanto, os estuários estão sujeitos a diferentes mudanças ambientais causadas por atividades antrópicas nas bacias hidrográficas e margens estuarinas, cuja intensidade pode variar drasticamente ao longo do ano, especialmente em cidades turísticas [10]. Consequentemente, ambientes marinhos

costeiros são seriamente afetados por atividades antropogênicas ao receberem grandes quantidades de substâncias químicas de várias origens [1]. No entanto, embora seja extremamente importante para os ecossistemas aquáticos, poucos esforços são feitos para examinar os impactos das atividades humanas e o comportamento de compostos poluentes em estuários [44].

O sistema estuarino é um local onde a poluição pode ocorrer rapidamente devido ao movimento de poluentes dos rios e da intrusão da água do mar [45]. Além disso, os estuários próximos aos centros urbanos podem receber descarte de efluentes sem tratamento [17,24,46-48]. Portanto, os estuários urbanos se tornaram uma importante parte do sistema urbano. Contudo, a má gestão dos recursos hídricos leva estes estuários a serem utilizados como carreadores de poluentes produzidos pelo ambiente circundante [49]. Assim, a medida que o sistema urbano cresce de forma desordenada, principalmente sem o tratamento de esgoto adequado, sem a utilização de fontes de energias mais limpas e conscientização populacional, grandes quantidades de contaminantes são despejadas nestes ambientes.

No Brasil, 55% do esgoto sem tratamento é descartado diretamente na natureza [50]. Em ambientes aquáticos, esse esgoto pode promover mudança da hidrodinâmica local levando à contaminação, comprometendo a qualidade da água e assumindo risco de doenças infecciosas em seres humanos [21,26]. A Baía de Guanabara, no Sudeste do Brasil, representa um modelo de sistema costeiro extremamente impactado pela ação antrópica. Entre outras mudanças, um rápido processo de eutrofização é observado nesta baía devido à liberação de esgoto doméstico produzido por uma população de aproximadamente oito milhões de habitantes ao redor da bacia hidrográfica, na qual compreende a região da baía [26].

No Nordeste do Brasil, resultados da interferência antrópica na lagoa de Mundaú, mostraram que muitas amostras de organismos bivalves coletados apresentaram contaminação significativa por marcadores de petróleo tais como hopanos e esteranos. Além disso, os *n*-alcanos quantificados foram característicos de fontes petrogênicas. Contudo, foi detectado que a queima da cana-de-açúcar liberou HPA que foram absorvidos por bivalves que, mesmo quantificados abaixo do limite máximo permitido (LMP) de 10 ng g^{-1} de benzo(a)pireno, mostram que é importante manter a atenção com os níveis de HPA liberados na atmosfera nos períodos de queima da cana-de-açúcar [33].

No entanto, não só a contaminação indireta pode afetar os estuários. Em novembro de 2015, mais de 50 milhões de metros cúbicos de rejeitos de mineração foram

lançados na bacia do rio Doce após o colapso da barragem de Fundão (SAMARCO), apresentando impactos significativos no estuário do Rio Doce, contaminando os compartimentos ambientais e biota da região, bem com destruindo parte da cidade de Mariana, Minas Gerais, promovendo um dos maiores desastres ambientais do Brasil [51].

Outra situação muito comum são os derramamentos de petróleo que se tornaram um problema global [52]. De 1907 a 2014, mais de 7 milhões de toneladas de petróleo foram liberadas para o meio ambiente em mais de 140 grandes vazamentos, dentre eles: o derramamento de óleo da *Exxon Valdez* em 1989 (Alasca, Estados Unidos), o derramamento de óleo da *Deepwater Horizon* em 2010 (Golfo do México, Estados Unidos), e o derramamento de óleo Penglai 19-3 (Bohai Gulf, China) em 2012. Assim, mais de 1,3 milhão de toneladas de petróleo foram lançadas no mar devido aos vazamentos naturais, extração de petróleo, transporte e consumo [52]. Em julho de 1995, o super tanque *Sea Prince*, transportando 87 mil toneladas de óleo cru despejou 4.160 toneladas de óleo cru e 880 toneladas de óleo combustível próximo a ilha Sori, costa da Coreia do Sul [53]. Em 16 de julho de 2010, uma ruptura e subsequente explosão de dois oleodutos destinados a um depósito de armazenamento de petróleo da Corporação Nacional de Petróleo da China no Porto de Xingang despejou cerca de 1.500 t de petróleo bruto no mar de Dalian (Nordeste da China), contaminando a baía de Dalian [54].

Em 26 de abril de 2005, ocorreu um acidente na ferrovia operada pela Ferrovia Centro-Atlântica (FCA), no município de Itaboraí, no estado do Rio de Janeiro. O acidente causou o vazamento de 60 mil litros de óleo diesel transportados por vagões de trem. Parte do óleo foi retido no local e parte atingiu os rios Aldeia e Caceribu. Apesar do trabalho de contenção imediata, o óleo foi impulsionado pelo fluxo da maré e espalhado pelo rio e pelos canais de mangue do estuário de Caceribu, dentro da área de proteção ambiental de Guapimirim (APA de Guapimirim) localizado na Baía de Guanabara [55].

Em Sergipe, casos como esses são também observados. Em abril de 2015, a PETROBRAS lançou no mar acidentalmente cerca de 7 mil litros de óleo provenientes da produção das plataformas da área. O vazamento se deu na plataforma continental entre os municípios de Aracaju e Barra dos Coqueiros, atingindo da praia do Abaís até a praia do Saco, em Sergipe; e de Mangue Seco até Costa Azul, na Bahia [56]. Em 17 de fevereiro de 2016, ocorreu um vazamento de óleo no litoral Norte de Sergipe, atingindo cerca de onze quilômetros entre a foz do Rio Japarutuba e a Ponta dos Mangues, município de Pacatuba, no Baixo São Francisco, distante 116 quilômetros de Aracaju [57].

1.2.2 Sedimento

Os sedimentos são o resultado dos constantes processos de (1) intemperismo dos continentes, que ocasionam a desintegração e decomposição de rochas; (2) a partir de secreção ou restos de organismos, como conchas minerais; e (3) pela precipitação de cristais inorgânicos [15]. Inicialmente, as partículas sedimentares permanecem em suspensão na água, em forma de material particulado e, com a redução da velocidade das correntes aquáticas, se depositam no fundo de lagos, lagoas, rios, oceanos, estuários, entre outros ambientes aquáticos [15]. Vale ressaltar que outros processos de sedimentação também são conhecidos, como os ocasionados pelo efeito *salting-out*.

Portanto, os sedimentos são produtos de um conjunto de processos dinâmicos ocorridos nos ecossistemas aquáticos e terrestres, o que os torna uma fonte de informação representativa do ambiente como um todo [12]. Sendo assim, a capacidade de acumular e redistribuir espécies químicas torna os sedimentos extremamente interessantes para fins de investigação ambiental, uma vez que eles podem fornecer um registro semipermanente dos níveis de contaminação [58]. Todavia, quando a investigação é baseada em compostos orgânicos no ambiente é importante distinguir a composição granulométrica, separando a amostra sedimentar em frações por tamanho das partículas. Consequentemente, uma escala granulométrica foi estimada por Wentworth [59] (Tabela 1.1). Nesta, apresentam-se partículas que vão de areia muito grossa a argila, descrevendo os tamanhos equivalentes de cada fração. No entanto, é na fração lama (silte + argila, < 0,062 mm) que se encontra os maiores montantes de MO e, é na MO presente nos sedimentos que compostos de características lipofílicas podem se agregar, devido a maior área superficial por unidade de massa, formando uma mistura complexa [23].

Tabela 1.1. Escala granulométrica de Wentworth.

Classificação	Diâmetro (mm)
Areia muito grossa	2 a 1
Areia grossa	1 a 0,5
Areia média	0,5 a 0,25
Areia fina	0,25 a 0,125
Areia muito fina	0,125 a 0,062
Silte	0,062 a 0,00394
Argila	0,00394 a 0,0002

O material particulado suspenso, que consiste de materiais orgânicos finos e minerais inorgânicos, tem um alto potencial de adsorção de contaminantes, o que os torna portadores de poluentes tóxicos no ambiente marinho [35]. Para a maioria dos poluentes, concentrações mais altas são encontradas em partículas menores, porque partículas menores têm densidades mais baixas, maior área superficial por unidade de volume e maiores teores de matéria orgânica [60]. Estes sedimentos têm uma forte contribuição de fontes de produção primária como plantas superiores ou fitoplâncton. No entanto, esta mesma MO propicia o acúmulo de contaminantes orgânicos, podendo ser considerada um depósito destes [61].

A maior área superficial por unidade de peso e a probabilidade de uma maior abundância de minerais argilosos, fornecem provavelmente capacidades de sorção maiores para o tamanho da fração argila. Sedimentos recentes contêm quantidades variáveis de MO, variando de menos de 1% até 8% de sedimentos secos, no entanto, são considerados ricos em MO os sedimentos naturais com valores acima de 0,5% [62]. Portanto, um fator importante na interpretação dos dados relacionados aos compostos orgânicos em sedimentos é a distribuição do tamanho dos grãos e a porcentagem de lama (silte + argila) que pode avaliar a capacidade de retenção de contaminantes.

O teor de MO nos sedimentos superficiais analisados no estuário dos rios Piauí-Real, estado de Sergipe, variou de 2,6 a 16,3% (massa seca), em 15 estações de coleta. Altas concentrações de coprostanol (esterol fecal) foram associadas principalmente às estações que apresentaram teor de MO nas amostras superiores a 10% [17]. Em contraste, os resultados de %MO e concentração de HPA em sedimentos coletados a partir da área costeira de Dalian, Norte da China, indicaram que não houve nenhuma correlação significativa entre estes dois parâmetros, podendo ser indicativo de um padrão de distribuição primária e múltiplas fontes de HPA na área de estudo [63].

HPA em organismos bivalves foram relacionados às partículas finas do sedimento a partir da ressuspensão, principalmente pelas fortes correntes de marés na Baía de Arcachon. Assim, uma especiação de HPA de acordo com o tamanho do grão do sedimento foi observada, pois as partículas mais finas, quando enriquecidas com HPA de maior massa molecular (HMM) e menos solúveis em água, são filtradas pelos bivalves, consequentemente, estes organismos foram expostos em maior grau de HPA [64].

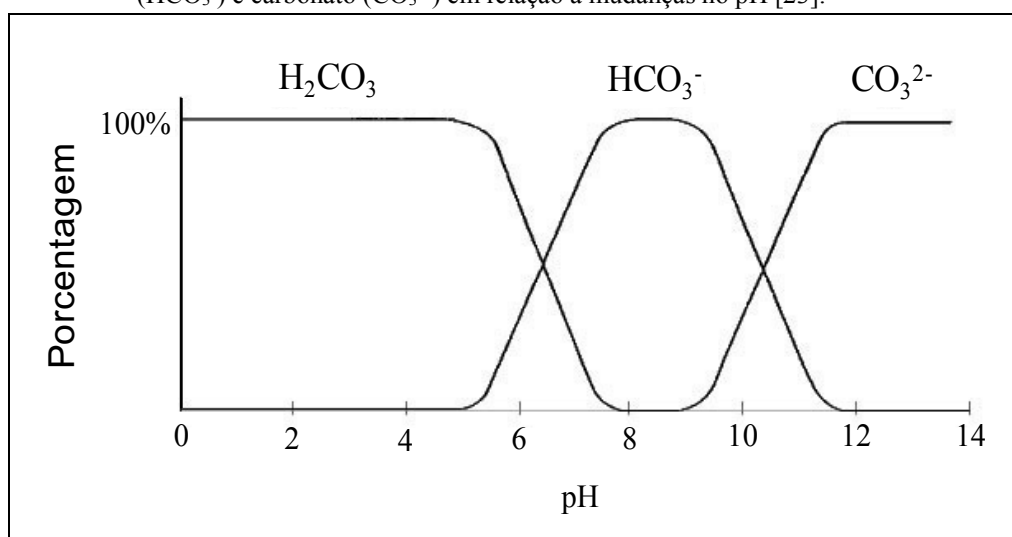
Além disso, as características dos sedimentos podem ser usadas para explicar o fator de bioacumulação (BAF) dos HPA em ostras (*Crassostrea rhizophorae*). Estas foram coletadas em florestas de mangue de Guadaloupe, França. Nos sedimentos, o teor

de MO variou de 5,5 a 14,6% e a porcentagem de fração fina ($< 200 \mu\text{m}$) de 28 a 48,9%. A maioria das amostras apresentou baixos fatores de bioacumulação, entre 0,2 e 0,6; sendo relacionadas ao contato não direto das ostras com o sedimento, sugerindo que as fontes de contaminação devem-se a ressuspensão dos sedimentos e a matéria orgânica suspensa, associados aos compostos ou a fração dos HPA dissolvidos, tanto que não houve correlação entre a carga corporal de ostras e o sedimento superficiais adjacentes. Já para três amostras, nas quais os BAF foram maiores (1,2–10), houve um reflexo da contribuição dos sedimentos, na acumulação dos HPA nas ostras, sendo que para uma delas, as mais altas massas moleculares foram associadas às frações mais finas [65].

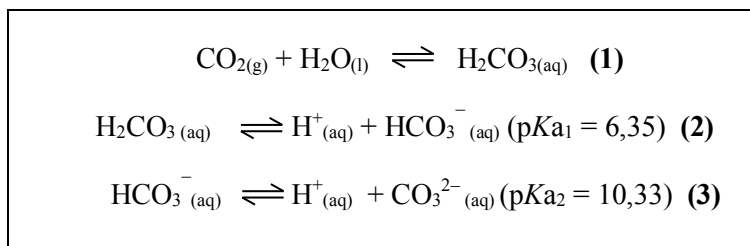
1.2.3 Água

O pH governa as propriedades solventes e os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem no corpo d'água. A maioria das águas naturais apresentam pH entre 4 e 10 [23]. Como o ácido carbônico é o ácido mais abundante em águas, o sistema carbônico é essencial para entender o pH destas. Assim, a reação controladora (Figura 1.1 e Equação 1) envolve a dissociação do ácido fraco H_2CO_3 .

Figura 1.1. Diagrama mostrando a relação entre a porcentagem de ácido carbônico (H_2CO_3), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) em relação a mudanças no pH [23].



Equação 1 [23].



A 25 °C, em pH 6,35; a razão $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}/\text{HCO}_3^-_{(aq)}$ é igual 1. Em pH 10,33; $\text{HCO}_3^-_{(aq)}/\text{CO}_3^{2-}$ também é igual a 1. Ou seja, a depender da variação das concentrações os pH podem ser bastante diversos, desde menores que 6,35 a maiores que 10,33. Em pH intermediário, $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$ é a espécie dominante, em águas ácidas a espécie $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ é a dominante e em pH muito básico a espécie CO_3^{2-} é a dominante. No entanto, para muitas águas, o sistema ácido carbônico-carbonato exerce o maior controle no pH. Águas em equilíbrio com o CO_2 atmosférico teriam pH em torno de 5,7. Considerando a presença de carbonato de cálcio (CaCO_3), o sal do ácido fraco H_2CO_3 , resulta em um sistema tampão com pH ao redor de 8,2. Este tampão é o principal controle para o pH da água do oceano.

Todos estes valores de pH também podem ser modificados por várias razões, seja a presença de ácidos fortes, advindos desde chuvas ácidas, tais como ácido nítrico (produzido pela oxidação de vários NO_x produzidos durante combustão); ou ácido sulfúrico (produzido pela combustão de combustíveis fósseis, fontes de enxofre para a chuva ácida), bem como pelo descarte de ácidos fracos orgânicos (ex. ácido acético, CH_3COOH) por atividades antropogênicas (despejo de esgoto); e mudança na temperatura da água, propriedade esta que modifica as constantes de equilíbrio.

Os resultados de pH de 14 amostras de águas superficiais coletadas no estuário do rio Japarutuba, Sergipe, entre os anos de 2016 e 2017 apresentaram, no período chuvoso, a variação dos pH entre 6,0 e 7,3 e, no período seco de 6,1 a 7,7. Estes resultados serviram para, através da análise de componentes principais (PCA), diferenciar a sazonalidade, separando as amostras coletadas no período chuvoso das coletadas no período seco e isto ajudou a diferenciar as fontes dos HPA no sistema aquático [66].

Fatores ambientais estuarinos, como temperatura e salinidade, influenciam a distribuição e partição dos HPA no meio aquático. A temperatura das águas depende, em geral, da região de estudo, do período de coleta e clima local. Esta pode indicar variação

nos comportamentos dos poluentes orgânicos determinados nas águas, podendo ser relacionados a (1) evaporação e (2) salinidade e/ou solubilidade [44].

Os resultados da concentração de HPA em amostras de águas superficiais coletadas na China, em um total de 61 km de extensão, em 12 estações de coleta, incluindo os locais, lago Guchenghu, rio Yangtze e o lago Taihu, diagnosticaram uma variação sazonal que apresentou uma diferença significativa nas concentrações médias entre os períodos, de 280 ng L⁻¹ no verão e 727 ng L⁻¹ no inverno, ou seja, as concentrações no inverno foram significativamente maiores que no verão. Para explicar esse fato, foram levados em consideração a luz do sol mais intensa e a temperatura mais alta no período verão, o que provavelmente aumentou a fotodegradação e evaporação dos HPA nas amostras de água [67].

A salinidade é a quantidade de sal dissolvido em um corpo d'água. Como supracitado, ela determina vários fatores biológicos e químicos dos ambientes estuarinos, principalmente a solubilidade. Quando se fala em águas estuarinas, a solubilidade de um composto hidrofóbico possui uma relação inversa com a força iônica, o efeito *salting-out* [14]. Este efeito é baseado no aumento da força iônica do meio, devido a um aumento da concentração salina, provocando a redução da solvatação das moléculas do analito com redução da solubilidade, ocorrendo assim, uma mudança no coeficiente de distribuição dos compostos na solução [68]. Ou seja, quando a concentração de sal se eleva, algumas das moléculas de água são atraídas pelos íons em solução, reduzindo o número de moléculas de água disponíveis para interagir com os compostos hidrofóbicos. Esse processo afeta, por exemplo, a partição dos HPA entre a fase dissolvida e o MPS e favorece a sorção de compostos orgânicos neste, o que pode resultar em uma diminuição notável da concentração de HPA dentro da coluna d'água [68,69].

Então, a salinidade não apenas representa um fator importante que reflete mudanças na estrutura hidrodinâmica, mas também é um dos mais importantes fatores físico-químicos que afetam o comportamento dinâmico de poluentes orgânicos [14,44,68]. Foi realizada uma investigação dos efeitos da salinidade na distribuição de HPA na coluna d'água da foz do rio Humen, no estuário do rio Pearl, China [14]. Estas amostras foram coletadas em 5 profundidades, do nível superficial até o fundo, em dois períodos diferentes, seco e chuvoso. A salinidade aumentou de 17,38 PSU (camada superficial) para 18,77 PSU (camada inferior) em janeiro (período seco), com um valor médio de 18,23 PSU. Em junho (período chuvoso), a salinidade foi significativamente menor em relação a janeiro, aumentando de 0,71 PSU (camada superficial) para 1,24 PSU

(camada inferior) com um valor de 0,98 PSU. Em janeiro, as concentrações do HPA totais dissolvidos, além dos compostos individuais, demonstraram uma correlação de Pearson inversa (em $r = -0,56$) com a salinidade na coluna d'água. No entanto, uma correlação insignificante ($r = -0,2$) foi observada entre a concentração de HPA dissolvidos e salinidade em junho, podendo ser explicada pela menor influência que valores de salinidade exercem sobre a adsorção de HPA dentro da coluna d'água neste período [14].

1.2.4 Ostras (*Crassostrea* sp.)

As vantagens do uso de moluscos bivalves para monitorar compostos marcadores são: (1) sua ampla distribuição geográfica, (2) estilo de vida sésil, (3) tolerância a uma faixa considerável de salinidade, (4) resistência ao estresse e (5) alto e rápido acúmulo de substâncias tóxicas [27,65]. Estes organismos filtram contaminantes diretamente da coluna d'água ou via ingestão de contaminantes absorvidos pelo fitoplâncton, partículas de sedimentos ou detritos [1,70]. Foram encontradas evidências de que os bivalves apresentam baixa capacidade de metabolismo de HPA, o que reforça o uso destes organismos como importantes espécies sentinelas para a avaliação da contaminação química em regiões costeiras [71].

No entanto, os mecanismos de biotransformação do HPA fenantreno em organismos bivalves (*Nodipecten nodosus*), mostraram dados que evidenciam que estes possuem estratégias moleculares e bioquímicas possivelmente envolvidas na adaptação à exposição, metabolismo e depuração do fenantreno. Uma via importante para absorção, bioconcentração, metabolismo e excreção de HPA são as guelras (ou brânquias) por causa de sua ampla área superficial em contato com a água. Neste contexto, espera-se que este tecido possua sistemas de modulação molecular e bioquímica de resposta mais rápida do que a glândula digestiva [72]. Vale ressaltar que a glândula digestiva tem muitas funções que incluem digestão extra e intracelular, estoque de lipídios, glicogênios e minerais, além de ser o principal local de adsorção de nutrientes e desempenha um papel importante na desintoxicação [73].

Vários fatores podem influenciar os níveis de poluentes orgânicos persistentes, tais como os HPA, acumulados em organismos. Todavia, o acúmulo destas substâncias não depende apenas de características físico-químicas dos contaminantes, mas da biologia dos organismos e conteúdo lipídico [1,74]. No entanto, não só o conteúdo lipídico afeta as taxas de absorção, mas a temperatura do ambiente e tamanho do organismo bivalve

pode ser um fator importante na bioacumulação, especialmente em escala temporal, ou seja, as taxas de alimentação e respiração são alométricas e, consequentemente, influenciam as taxas de absorção de contaminantes. Organismos menores também podem ter uma taxa de alimentação mais alta, o que pode levar a um fator de bioacumulação mais alto [33].

HPA foram determinados em ostras (*Crassostrea gigas*) coletadas na Baía Marennes-Oléron e no estuário Gironde (Costa Atlântica Francesa) [74]. Na época da coleta, as temperaturas das águas do mar variaram de 18 a 21 °C (verão) e 8 a 10 °C (inverno). Assim, foi observado um aumento significativo nos níveis de HPA do verão ao inverno, e sugeriu fonte de contaminação local. No entanto, no verão, os HPA podem ter sido depurados e/ou metabolizados, e a redução das concentrações de HPA pode estar relacionado às temperaturas da água do mar acima de 19 °C nos locais de coleta [74].

Em outro caso, a influência ambiental e fisiológica no acúmulo de HPA em bivalves (*Mytilus galloprovincialis*) cultivados no estuário Vigo (Espanha) mostraram a relação entre a %lip e o estágio reprodutivo [1]. 36 amostras foram coletadas quinzenalmente de fevereiro/2001 a agosto/2002 (total de 1.080 indivíduos, 49% sexo masculino, 50,2% sexo feminino e 0,8% sexo indeterminado). Em cada amostragem, coletaram-se aleatoriamente 30 indivíduos adultos (6 a 8 cm de comprimento, média de $7,5 \pm 0,3$ cm), todos do mesmo leito, em profundidades de 5 m. A níveis dos HPA variou de 59,6 a 739 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Os valores mínimos foram obtidos na gametogênese e pós-desova, enquanto os valores máximos durante os períodos de descanso sexual e pré-desova. Durante o descanso (junho a setembro, 2001), quando há abundância de fitoplâncton (muito alimento), e o fim do ciclo reprodutivo, os bivalves acumularam nutrientes como reservas para um novo ciclo reprodutivo, bem como formas particuladas de contaminantes lipofílicos. Assim, encontrou-se correlação de Pearson significativa (HPA vs %lip, $r = 0,898$; $p < 0,05$). Ao contrário, durante o descanso sexual (2002) não foi encontrada correlação, sendo registradas os maiores níveis de HPA (739 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de HPA em 36,05 $\mu\text{g g}^{-1}$ de lipídios), que indicaram alta contaminação. Nesta fase, na qual o *Mytilus* deve acumular reservas energéticas, as baixas %lip sugeriram possíveis distúrbios hormonais e metabólicos causados por essa alta poluição. No entanto, se os HPA são lipofílicos, seu maior acúmulo no inverno e na primavera (2002), quando as %lip são os mais baixos, parece contraditório, mas este fato foi relacionado ao fator de concentração ou efeito de diluição do solvente, ou seja, HPA acumulados em uma pequena quantidade de lipídios, aumenta a concentração [1].

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

- Identificar as características do sistema estuarino Sergipe-Poxim, bem como as características e/ou propriedades físico-químicas das amostras de sedimento e águas superficiais e ostras (*Crassostrea* sp.).

1.3.2 Objetivos Específicos

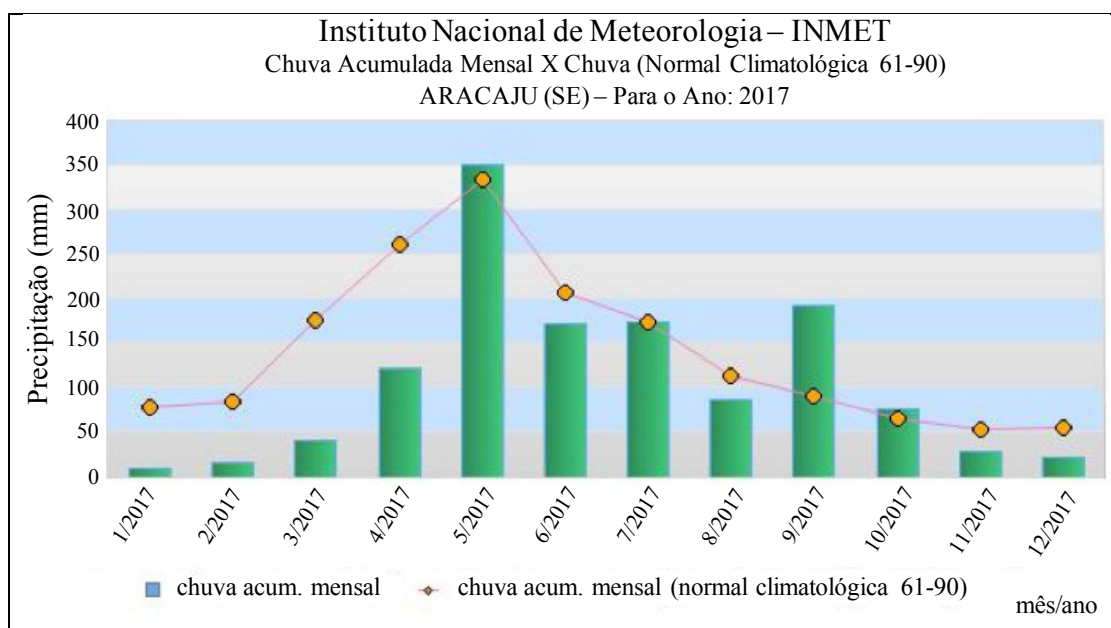
- Observar a historicidade de atividades naturais que levaram o sistema a ser habitado de forma desordenada;
- Verificar se há diferenças de características ambientais e propriedades físico-químicas no decorrer dos anos;
- Observar se propriedades físico-químicas estão de acordo com o indicado pela legislação brasileira;
- Apresentar dados que possam ser utilizados para analisar o comportamento químico ambiental dos compostos que serão estudados nos próximos capítulos.

1.4 MATERIAIS E MÉTODOS

1.4.1 Descrição da área de estudo

Aracaju, capital do estado de Sergipe, possui aproximadamente 650 mil habitantes que ocupam uma área aproximada de 182 km² [75]. O clima é tropical, em temperatura média de 27 °C/ano (variando entre 23 e 31 °C) e caracterizado por um período seco entre agosto e março e um período chuvoso de abril a julho [76]. No entanto, em 2017, o período chuvoso se estendeu até outubro com média de precipitação (> 50 mm) superiores aos três primeiros meses do ano (Figura 1.2).

Figura 1.2. Precipitação da chuva acumulada mensal no ano de 2017. Adaptado de INMET, 2019 [76].



Dentre os rios que drenam esta cidade, estão os rios Vaza-Barris, do Sal, Poxim e Sergipe. O rio Sergipe corta o Estado no sentido Oeste-Leste em uma extensão aproximada de 206 km, formando junto a seus afluentes a bacia hidrográfica do rio Sergipe (BHRS), que abrange uma área aproximada de 3.673 km², em vazão média de 70 mil m³ dia⁻¹ (período seco) e 560 mil m³ dia⁻¹ (período chuvoso) [77]. Dentre as sub-bacias pertencentes a BHRS, uma das principais é a sub-bacia hidrográfica do rio Poxim (sBHRP).

A sBHRP é formada pelos rios Poxim-Mirim, Poxim-Açú e Pitanga, em uma área aproximada de 380 km², incluindo parte dos municípios Aracaju, Areia Branca, Laranjeiras, Itaporanga d'Ajuda, Nossa Senhora do Socorro e São Cristóvão, todos no Estado de Sergipe [13,78-80]. Este sistema atravessa a cidade de Aracaju em quase 12 km de extensão e deságua na margem direita do estuário do rio Sergipe.

É na região leste do estado de Sergipe, em Aracaju, que o rio Sergipe deságua no oceano Atlântico e forma o estuário do rio Sergipe e, nesta mesma região ocorre, na margem direita, uma confluência com um dos seus principais afluentes, o rio Poxim, formando o sistema estuarino Sergipe-Poxim. Este sistema tem aproximadamente 9 km de extensão, uma largura máxima de 100 m e uma média de profundidade de 2 m, apresentando em seu curso dois parques municipais, o Parque Natural do Rio Poxim e o Parque dos Cajueiros; e uma extensa floresta de mangue, além de ser marcado por uma intensa ocupação humana, que inclui residências e bairros comerciais [81].

O sistema também apresenta importância econômica pela pesca de peixes, moluscos e crustáceos; turismo e comércio, bem como é utilizado para a navegação de pequeno porte [13]. Portanto, a sBHRP é muito importante para a cidade. Além disso, 30% da água potável consumida pela população aracajuana é abastecida pelo rio Poxim.

A zona litorânea da capital do Estado passa constantemente por um intenso processo de urbanização. De acordo com a Companhia de Saneamento de Sergipe – DESO (2017) [82], a cidade possui aproximadamente 60% de tratamento de esgoto, embora seja observada a descarga nos sistemas aquáticos de quantidade incalculável de esgoto sem tratamento e, principalmente no sistema estuarino Sergipe-Poxim, vários canais a céu aberto são visualmente observados. Ressalta-se que cerca de 70 canais são conectados ao sistema [83].

Além do despejo de resíduos residenciais e industriais, outra preocupação a ser observada é a exploração de petróleo no litoral sergipano. O estado de Sergipe tem um histórico de mais de 50 anos de exploração e produção de petróleo, tanto *onshore* quanto *offshore* [84]. Neste Estado estão alocadas 25 plataformas de produção de óleo bruto em águas profundas; o campo de Carmópolis, o maior em volume de reservas de petróleo *onshore* do país e o primeiro descoberto na bacia sedimentar de Sergipe-Alagoas; e o terminal aquaviário de Aracaju (conhecido como TECARMO) que é o responsável pelo armazenamento e embarque do petróleo produzido em Sergipe [85]. Em agosto de 2018, cerca de 17.900 barris equivalentes de petróleo (BEP) por dia foram produzidos no estado [85]. Como comentado no item 1.2.1 (pág. 9), vale ressaltar que a partir da exploração *offshore*

próxima a costa da cidade de Aracaju, vários são os relatos e reportagens jornalísticas sobre o derrame de óleo ocasionados em praias aracajuanas e regiões metropolitanas.

Portanto, o sistema estuarino Sergipe-Poxim recebe direta e indiretamente a influência antrópica, o que pode promover a redução da qualidade deste ecossistema. No entanto, para entender melhor este sistema faz-se necessário compreender o histórico do mesmo e suas transformações durante os anos.

Há cerca de 200 anos atrás, o rio Poxim desaguava diretamente no oceano Atlântico, mas a formação de bancos de areia e coroas, por processos de sedimentação, reposicionou o rio Poxim para a margem direita do estuário do rio Sergipe. Este reposicionamento natural formou o sistema estuarino Sergipe-Poxim (Figura 1.3a) [13]. A partir daí foi desenvolvido parte do crescimento urbano da cidade, através da construção de bairros residenciais, ruas, avenidas e pontes (Figura 1.3b).

Com crescimento urbano da capital em direção à zona sul, o sistema estuarino Sergipe-Poxim sofreu inúmeras transformações e impactos ambientais como, por exemplo, drenagens e aterramento foram intensificadas a partir dos anos 70. No início dos anos 80, a prefeitura de Aracaju iniciou a construção de bairros residenciais, principalmente o bairro Coroa do Meio. Esta obra provocou um forte impacto em torno do sistema estuarino Sergipe-Poxim, causando erosão em áreas de restingas, praias e assoreamento dos rios e, principalmente, a destruição de manguezais [13].

Consequentemente, os rios Sergipe e Poxim são utilizados de forma estrutural, ou seja, drenam em direção ao oceano Atlântico a maior parte das águas residuais da cidade a partir de canais de macrodrenagem, destacando-se alguns de maior extensão: canal da Av. Gonçalo Prado Rollemberg, da Praça Eronildes de Carvalho, da Av. Pedro Paes Azevedo e da Av. Anízio Azevedo. Estes formam uma rede de canais a céu aberto (Figura 1.4) que são conectados direta ou indiretamente ao sistema estuarino Sergipe-Poxim. No entanto, infelizmente, a macrodrenagem mal executada permite a visualização da descarga de esgoto sem tratamento através destes. Além disso, linhas de tubulação de esgoto também são observadas no decorrer do curso dos rios, principalmente no estuário do rio Poxim (Figura 1.5), provocando impactos ambientais sem precedentes. Vale ressaltar que, nas margens deste mesmo estuário, é alocado um prédio da empresa de coleta de lixo da cidade; e é neste local que ocorre a manutenção dos caminhões de lixo.

Figura 1.3. Processos naturais de sedimentação ocorridos no sistema estuarino Sergipe-Poxim: (a) em 1894. Fonte: Wanderley (2013) [13] apud Base cartográfica BRASIL (Ministério da Marinha, 1894); (b) Processos antrópicos de urbanização em 2013. Fonte: Governo de Sergipe [87].

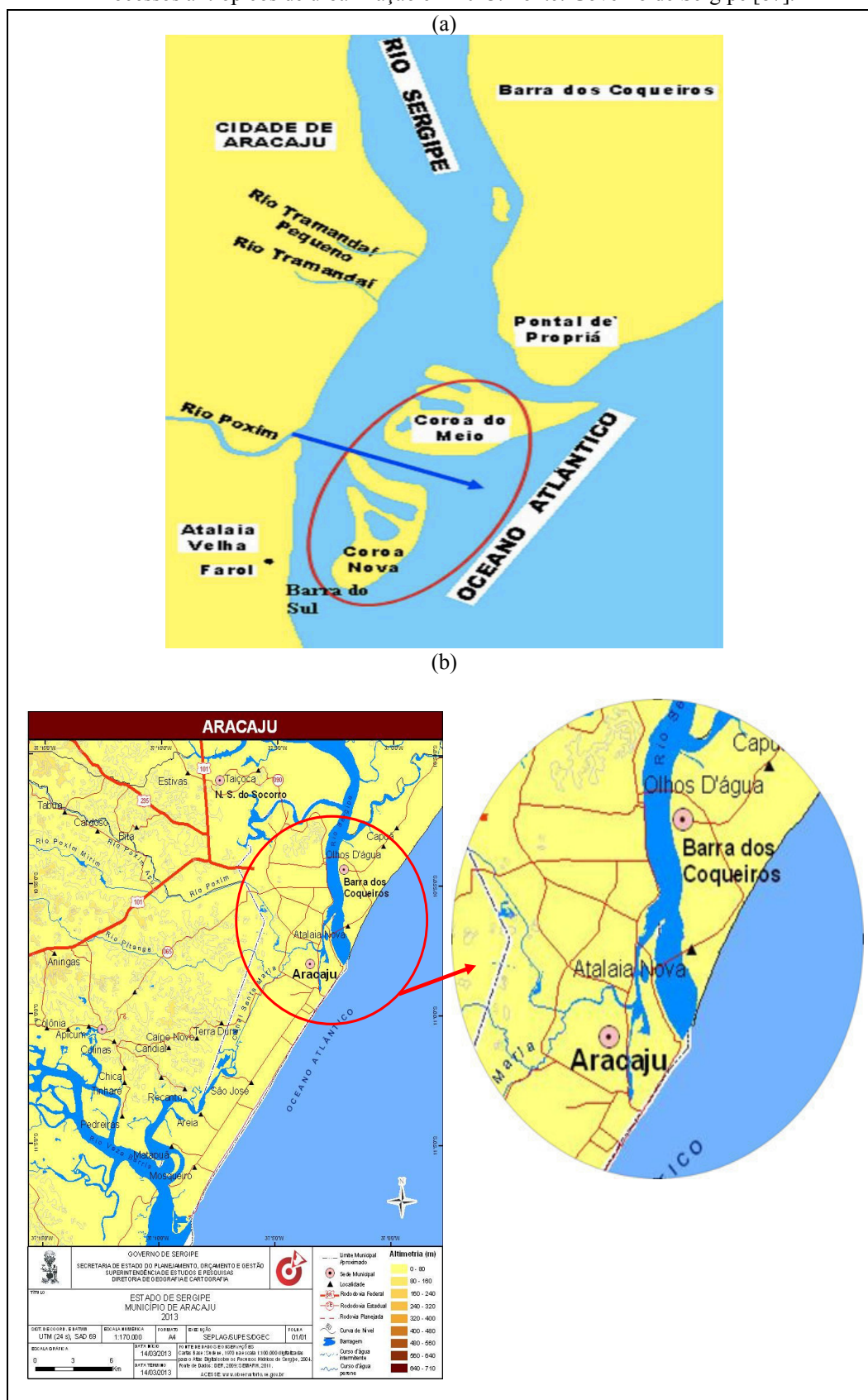


Figura 1.4. Rede de canais a céu aberto conectados ao sistema estuarino Sergipe-Poxim. (1) Antigo rio Tramandaí Pequeno; (2) Antigo rio Tramandaí. Fonte: *Google maps*.



Figura 1.5. Tubulação de drenagem abaixo da ponte Gilberto Vila-Nova de Carvalho no Rio Poxim (foto: próprio autor).



Contudo, a mais recente e forte interferência antrópica neste sistema foi a construção de uma orla turística denominada Praia Formosa em 2016 (Figura 1.6).

Figura 1.6. Imagem aérea da região da Praia Formosa (foto: próprio autor).



A Praia Formosa reteve em bancos de areia parte do aporte do efluente doméstico advindos de canais de escoamento de águas residuais, que antes eram despejados diretamente no estuário, no intuito de, através do processo de diluição pela água do mar, drenar os resíduos produzidos pela cidade. Agora, os resíduos de esgoto ficam parcialmente retidos, sendo necessária uma constante remobilização dos sedimentos para minimizar os bancos de areia e permitir a abertura do canal, provocando erosão e um mau cheiro intenso (Figuras 1.7a-f).

Figura 1.7. Praia Formosa, local considerado ponto turístico da cidade de Aracaju/SE: (a) Antes da construção (Foto: André Moreira); (b) Após a construção (Foto: próprio autor).



Continuação da Figura 1.7. (c) Área do manguezal afetada pela poluição; (d,e) esgoto a céu aberto retido pelos bancos de areia; (f) Remoção de areia para abertura do canal
(Fotos: próprio autor)



1.4.2 Coleta das amostras

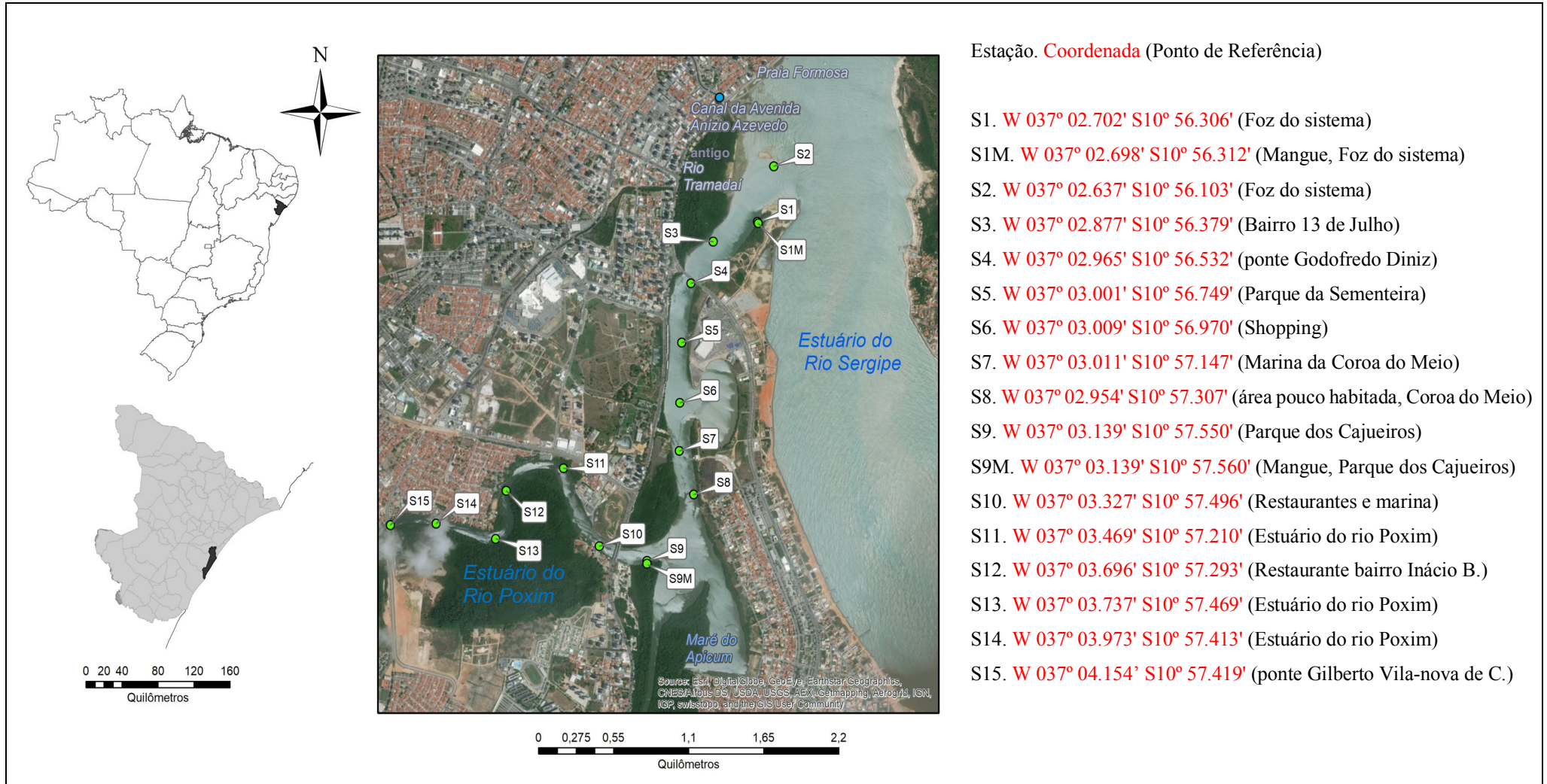
Neste trabalho, foram coletadas amostras no sistema estuarino Sergipe-Poxim, conforme apresentado na Figura 1.8. A localização das regiões de coleta está na Tabela 1.3. A área de coleta foi de aproximadamente 5,3 km de extensão, em uma abrangência da foz do sistema (próximo a desembocadura do canal da avenida Anízio Azevedo, bairro 13 de Julho) até a ponte Gilberto Vila-Nova de Carvalho (divisa dos bairros Augusto Franco e Inácio Barbosa), sendo cronometrados 2 min de navegação entre as estações. Assim, no período seco (março/2017; maré enchente), foram coletadas amostras: 17 de sedimento, 15 de água e 5 de ostras; e no período chuvoso (agosto/2017; maré vazante), 16 de sedimento, 15 de água e 4 de ostras. As amostras de sedimento (S), águas (W) e ostras (O) foram identificadas pelas respectivas letras, número do ponto e período de coleta, sendo que as letras “d” e “r” subscritas significam seco e chuvoso, respectivamente (Ex.: W1_r = água, ponto 1, chuvoso). Os dados da coleta estão na Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Dados da coleta nos dias da coleta no sistema estuarino Sergipe-Poxim, Segundo a tábua das marés do ano de 2017 para a Capitania dos Portos de Sergipe, Brasil – Tábua das marés (2017) [88].

Mês da Coleta	Dia	Horário da coleta		Horário da maré	
		Início	Término		
Março/2017	11	9:30h	13:30h	9:36h (Baixa; 0,1 m)	15:44h (alta; 2,1 m)
Agosto/2017	12	8:10h	12:30h	7:02h (alta; 2 m)	13:14h (baixa; 0,2 m)

Para a coleta de sedimento superficiais, em níveis de 0 a 5 cm, foi utilizada uma garra do tipo Van Veen. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em recipientes de alumínio, previamente lavados com hexano e diclorometano, esterilizados e secos em estufa (80 °C). Imediatamente após a coleta, diclorometano foi adicionado em cada amostra para evitar o crescimento de microrganismos. As amostras S1M e S9M foram coletadas usando espátula de alumínio a partir do sedimento do manguezal (M) e próximas aos locais de amostragem S1 e S9. A amostra S1 foi coletada apenas no período seco. Todas as amostras foram armazenadas em banho de gelo durante o transporte até o laboratório. Uma vez no laboratório, as amostras de sedimento foram congeladas (-55 °C, em *ultra freezer*), liofilizadas por 48 h, pulverizadas com pistilo e peneiradas com peneira de aço inoxidável (< 2 mm).

Figura 1.8. Mapa da área de estudo mostrando as estações de amostragem, coordenadas e pontos de referência no sistema estuarino Sergipe-Poxim.



Para a coleta das amostras de águas superficiais foram utilizados frascos de 4,0 L do tipo âmbar, previamente lavados com hexano e diclorometano e secos em estufa a 80 °C. As amostras foram coletadas em aproximadamente 0,50 m de profundidade, sendo que os frascos estavam fechados até o momento da imersão para evitar contaminação com óleo do barco. As amostras foram transportadas refrigeradas até o laboratório. Posteriormente, as amostras de água foram filtradas sob vácuo usando filtros de fibra de vidro (Macherey-Nagel, 47 mm Ø, GF-1, Alemanha). As águas filtradas foram armazenadas sob refrigeração (4 °C) até extração em um período máximo de 7 dias [89]. Frascos vazios (n = 3) foram utilizados como brancos de frascaria.

As amostras de ostras foram coletadas e depositadas em recipientes de alumínio. Uma vez no laboratório, foram separadas em 12 indivíduos por amostra, medidas e dissecadas usando faca e pinça esterilizados, conforme recomendado pela Comissão Reguladora da União Europeia N° 836/2011 [90]. As amostras de ostra foram congeladas (-55 ° C, em *ultra freezer*), liofilizadas por 48 h, pulverizadas com pistilo e armazenadas até a extração.

1.4.3 Equipamentos

Balança analítica (Shimadzu, AY220), centrífuga (EEQ-9904/A), evaporador rotatório (Fisaton-801), banho maria (Fisaton-550), estufa (Lucadema, Luca-82/81), bomba de vácuo (Fanem, 089-CAL), mufla (Quimis, TC45), agitador Vortex (GO mixer, MX-F), banho ultrassônico Digital (Sanders, Soniclean 2PS), destilador de água (Quimis Q341-25), ultrapurificador de água (Millipore, Milli-Q Gradient), *ultra freezer* UFR30 (Liotop), pHmetro (modelo DM-22, Digimed), condutivímetro (modelo MS Tecnopon, mCa-150P), termômetro (modelo DT-500, Infrared), refratômetro portátil, paquímetro (Digimess, São Paulo, SP, Brazil).

1.4.4 Reagentes e Solução padrão

Na caracterização das ostras foram usados: *n*-hexano (95,0%, grau HPLC – Macron, EUA), diclorometano (99,9%, HPLC/Spectro – Tedia, EUA), acetato de etila (99,9%, Caledon, Canadá), acetona (99,9%, HPLC/Spectro – Tedia, EUA) e acetonitrila (99,9%, grau HPLC – Tedia, EUA). Para calibração do pHmetro foram usadas soluções padrão de pH 4,1 e 6,86 (Digimed, São Paulo).

1.4.5 Limpeza do materiais e Descarte de resíduos

Todo o material de vidro usado nas extrações, como seringas de vidro, balões de fundo chato e pipetas *Pasteur*, foi mergulhado em uma solução de água e detergente neutro por uma noite. Logo após, levados para o banho ultrassônico por 30 min. Posteriormente, foi feita a lavagem com água corrente e água ultrapura. A secagem desse material foi feita em estufa (exceto vidrarias volumétricas). Após a secagem, toda vidraria foi lavada com *n*-hexano. Os materiais foram cobertos com papel alumínio e guardados. Para coleta de amostras, recipientes de alumínio foram lavados com *n*-hexano e secos à temperatura ambiente. Além disso, todos os resíduos gerados foram armazenados em recipientes devidamente identificados e adequados para cada tipo de resíduo, e alocados em abrigo temporário até coleta por empresa especializada.

1.4.6 Caracterização dos Sedimentos Superficiais

Para a granulometria foram pesados 10 g da amostra liofilizada, transferidos para um grau de porcelana onde foram macerados com pistilo. Posteriormente, a amostra foi peneirada de forma manual em malha de 0,063 mm, separando a fração grossa, que corresponde a areia, da mais fina, composta de silte + argila (lama). Este procedimento foi adaptado de Barbosa *et al.* (2016) [84]. Para a determinação da MO, com o sedimento liofilizado e peneirado com malha de 2 mm, foi pesado aproximadamente 5 g da amostra em cadinho de porcelana de massa previamente conhecida. Em seguida, a amostra foi calcinada em mufla a 500 °C por 4 horas. Este procedimento foi adaptado de Frena *et al.* (2016a) [17].

Equação 2.

$$\% = \frac{P_s - P_m}{P_s} \times 100$$

Onde:

% = porcentagem do parâmetro em análise

P_s = massa inicial da amostra

P_m = massa final da amostra

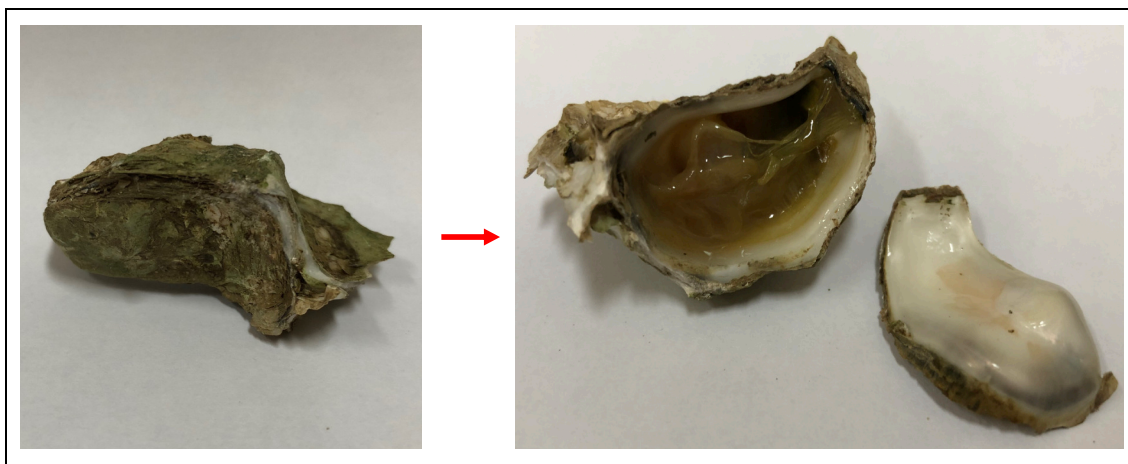
1.4.7 Caracterização das Águas Superficiais

As análises físico-químicas incluíram para água: pH (usando pHmetro de bancada), condutividade elétrica (CE) (usando condutivímetro de bancada), transparência (usando disco de secchi, *in situ*), profundidade (usando corda, *in situ*), temperatura (usando termômetro, *in situ*) e salinidade (usando refratômetro, *in situ*).

1.4.8 Caracterização das Ostras (*Crassostrea* sp.)

As ostras foram caracterizadas por seus conteúdos lipídicos (%lip) e comprimento (em cm). Este último foi mensurado usando um paquímetro com precisão de $\pm 0,05$ mm. Para %lip, 5,0 g (massa seca) de 12 ostras (caracterizando 1 amostra) foram transferidas para uma coluna de vidro. Os solventes orgânicos *n*-hexano, diclorometano, acetato de etila, acetona e acetonitrila (5,0 mL de cada) foram utilizados para eluição dos lipídios. O extrato foi seco em evaporador (60 °C, pressão controlada e 80 rpm) até secar totalmente. A %lip foi determinada de forma gravimétrica usando a Equação 2. Na Figura 1.9 observa-se uma das ostras (*Crassostrea* sp.) coletada no sistema estuarino Sergipe-Poxim.

Figura 1.9. Ostra (*Crassostrea* sp.) coletada no sistema estuarino Sergipe-Poxim.



1.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.5.1 Caracterização dos Sedimentos superficiais

A distribuição relativa por classe granulométrica e matéria orgânica determinados nas amostras de sedimento do sistema estuarino Sergipe-Poxim nas estações de coleta podem ser observados na Tabela 1.3.

Tabela 1.3. Características dos sedimentos superficiais coletados no sistema estuarino Sergipe-Poxim.

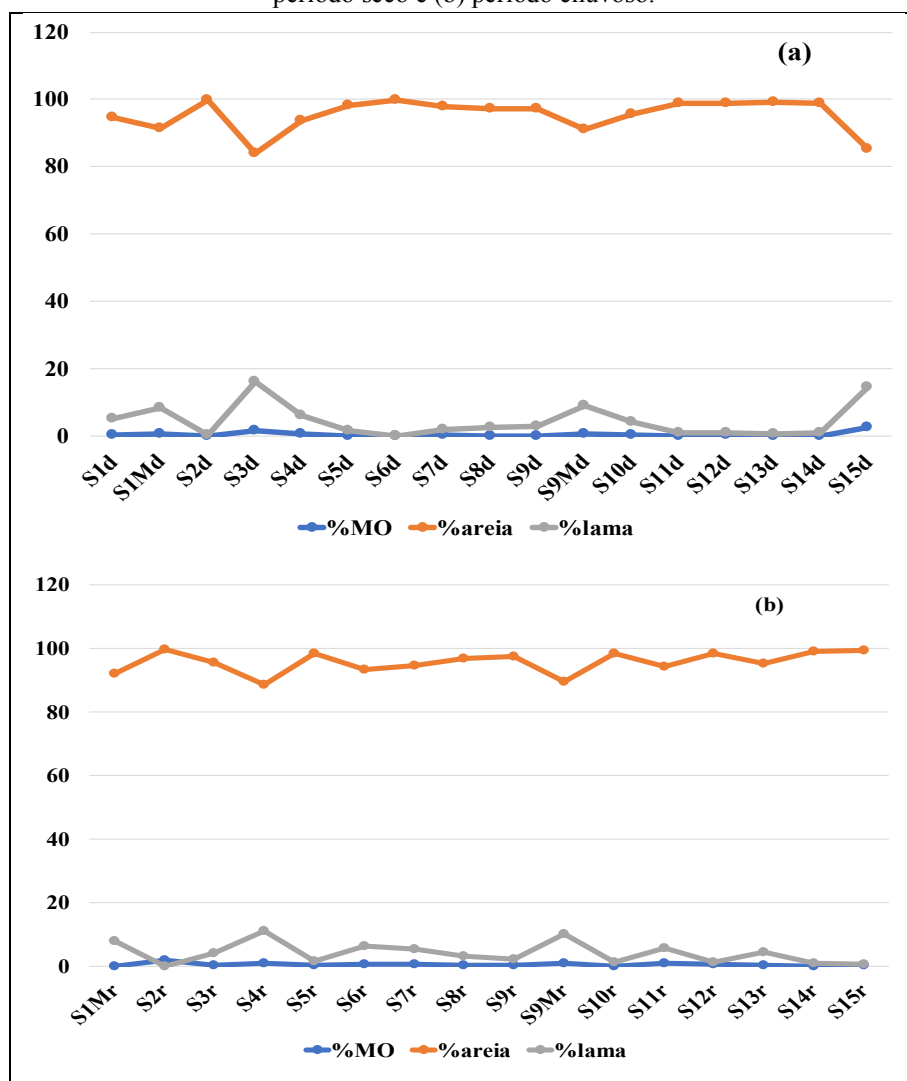
Seco _a				Chuvoso _r			
Estação	%MO	%areia	*%lama	Estação	%MO	%areia	*%lama
S1 _d	0,5	94,7	5,3	-	-	-	-
S1M _d	0,8	91,5	8,5	S1M _r	0,2	92,0	8,0
S2 _d	0,2	99,7	0,3	S2 _r	1,9	99,7	0,3
S3 _d	1,8	83,9	16,1	S3 _r	0,4	95,7	4,3
S4 _d	0,8	93,8	6,2	S4 _r	1,1	88,6	11,4
S5 _d	0,2	98,2	1,8	S5 _r	0,6	98,4	1,6
S6 _d	0,2	99,9	0,1	S6 _r	0,8	93,5	6,5
S7 _d	0,3	98,0	2,0	S7 _r	0,7	94,6	5,4
S8 _d	0,2	97,4	2,6	S8 _r	0,6	96,8	3,2
S9 _d	0,2	97,2	2,8	S9 _r	0,6	97,5	2,5
S9M _d	0,7	91,0	9,0	S9M _r	1,0	89,6	10,4
S10 _d	0,4	95,8	4,2	S10 _r	0,1	98,6	1,4
S11 _d	0,1	99,0	1,0	S11 _r	1,1	94,2	5,8
S12 _d	0,3	98,9	1,1	S12 _r	0,7	98,6	1,4
S13 _d	0,2	99,2	0,8	S13 _r	0,4	95,3	4,7
S14 _d	0,2	99,0	1,0	S14 _r	0,1	99,0	1,0
S15 _d	2,5	85,4	14,6	S15 _r	0,5	99,3	0,7

*%lama = %silte + argila

Os sedimentos superficiais foram predominantemente compostos por areia em ambos os períodos, variando de 83,9% (S3_d) a 99,9% (S6_d) (período seco) e 88,6% (S4_r) a 99,7% (S2_r) (período chuvoso). A partição mais fina tende a se estabelecer em áreas de deposição onde as correntes são mais fracas, enquanto areias e cascalho podem indicar locais com fortes correntes de maré e baixa deposição [91]. No entanto, observa-se

também que o mesmo nível de %areia na foz do estuário (próximo a Praia Formosa), também é observado em locais onde não há correntes intensas da maré. Quando se observa a variação deste parâmetro granulométrico (Figura 1.10), verifica-se que houve pouca diferença entre as estações de coleta, o que denota uma região de fortes condições hidrodinâmicas, sendo influenciada por estas correntes, o que reduz o acúmulo de partículas mais finas em todo o sistema estuarino [17,92]. Portanto, o comparativo da dinâmica climática e fluviomarinha, associado ao processo morfodinâmico de formação da área do estuário do Rio Sergipe permitiu classificar os ambientes de planícies de marés que se desenvolveram nessa zona estuarina como do tipo: ambiente dominado por correntes de maré, ou seja, de elevada energia e pouca descarga fluvial, o que corrobora o resultado apresentado [93].

Figura 1.10. Variação dos parâmetros granulométricos e matéria orgânica nas estações de coleta: (a) período seco e (b) período chuvoso.



É importante notar que as atividades antropogênicas têm sido constantes no sistema. A estação S2 (99,7% de areia em ambos os períodos), por exemplo, merece uma especial atenção devido à construção do ponto turístico Praia Formosa, que reteve a fração mais grossa nos chamados bancos de areia, quanto por sua localização, na foz do estuário, o qual é mais influenciada por ondas intensas, o que aumenta a %areia [92,94] (ver Figura 1.7b, pág. 24).

Similarmente à tendência da %areia entre as estações e por período de coleta, o teor de silte e argila (%lama) variou de 0,1% (S6_d) a 16,1% (S3_d) (período seco) e 0,3% (S2_r) a 11,4% (S4_r) (período chuvoso). As estações S2 e S14 não apresentaram nenhuma variação, enquanto S1M, S3, S5, S9, S10 e S15 mostraram a diminuição da %lama. Em 50% das amostras de sedimento observou-se um aumento da %lama entre os períodos. Neste sentido, também foi observado entre os períodos um aumento da %MO em 68,7% das amostras. Assim, o teor de matéria orgânica (MO) nos sedimentos variou de 0,1% (S11_d) a 2,5% (S15_d) (período seco) e 0,1% (S10_r e S14_r) a 1,9% (S2_r) (período chuvoso).

Levando em consideração que acima de 0,5% a amostra pode ser considerada rica em MO, então, 35,3% (período seco) e 68,7% (período chuvoso) das amostras de sedimento foram consideradas ricas em MO [62]. O maior teor de MO no período chuvoso deve-se provavelmente ao aumento do fluxo de escoamento, aumentando o transporte de MO e partículas de assoreamento (%lama) para o estuário [95,96]. Apesar disso, sabe-se também que a construção de bairros residenciais e pontes a partir do aterramento da floresta de mangue e consequente erosão, sugere uma maior variação nesses parâmetros. Assim, resultados de três pontos de amostragem próximos e coletados neste trabalho e no estudo de Lima *et al.* (2012) [37] foram comparados (Tabela 1.4).

Segundo a Tabela 1.4, os resultados de granulometria apresentados por Lima *et al.* (2012) [37] foram equivalentes aos apresentados aqui para as amostras P3 e S4_r (período chuvoso). Para as outras quatro comparações, as amostras deste estudo apresentaram valores de %lama e %MO bem menores e, consequentemente, %areia superiores. Possivelmente, mudanças na hidrodinâmica local, principalmente a partir de obras para conter o avanço da água do mar sobre as cidades Aracaju e Barra dos Coqueiros, construção de orlas turísticas (Praia Formosa) e aterramentos, que cada vez mais avançam sobre o manguezal. Vale ressaltar que parte do manguezal está morto (Figuras 1.7c e 1.7e, pág. 25), principalmente na foz do sistema, a partir do aterramento das raízes das árvores pela fração mais grossa de sedimentos alóctones.

Tabela 1.4. Comparação dos resultados de granulometria em três pontos de amostragem próximos e coletados neste trabalho e no estudo de Lima *et al.* (2012) [37].

Período	Lima <i>et al.</i> 2012				Este estudo			
	Estação	%MO	%areia	%lama	Estação	%MO	%areia	%lama
Seco	P1	0,93	94,2	5,8	S9 _d	0,2	97,2	2,8
	P2	10,38	70,0	30,0	S6 _d	0,2	99,9	0,1
	P3	4,59	65,7	34,3	S4 _d	0,8	93,8	6,2
Chuvoso	P1	2,4	59,0	41,0	S9 _r	0,6	97,5	2,5
	P2	11,1	42,7	57,3	S6 _r	0,8	93,5	6,5
	P3	1,4	85,4	14,6	S4 _r	1,1	88,6	11,4

Efeitos positivos e negativos podem ser observados quanto à porcentagem de MO em ambientes aquáticos. Os efeitos positivos estão relacionados a disponibilidade de alimentos à cadeia alimentar. Já os efeitos negativos relacionam-se por índices de MO superiores aos limites estabelecidos, o que pode ser resultado de uma entrada excessiva de nutrientes (principalmente fósforo e nitrogênio) no ambiente aquático, como resultado, geralmente, do descarte de esgoto sem tratamento, o que pode comprometer a qualidade do ambiente por eutrofização, redução do oxigênio dissolvido, morte de organismos ou redução da penetração da luz na coluna d'água [97,98].

O coeficiente de correlação de Pearson (r) mede o grau da linearidade entre duas variáveis quantitativas. Neste, os fatores de correlação “ r ” estão entre negativos ou positivos, sendo: sem correlação ou desprezível ($r = 0,0$ a $0,3$), baixa correlação ($r = 0,3$ a $0,5$), moderada correlação ($r = 0,5$ a $0,7$), forte correlação ($r = 0,7$ a $0,9$) e correlação muito forte ($r > 0,9$) [21]. Um valor positivo mostra que os dois parâmetros correlacionados diminuem ou aumentam, simultaneamente. Um valor negativo indica que quando um parâmetro aumenta, o outro reduz, ou vice-versa.

O teste de correlação de Pearson foi utilizado na determinação da relação entre as variáveis %MO e %lama em ambos os períodos (Figura 1.9). O período seco apresentou uma forte correlação [$r = 0,93$; $p < 0,05$] positiva, ou seja, um aumento na %MO é comumente seguido por um aumento na %lama. Em contraste, o período chuvoso mostrou uma insignificante correlação [$r = 0,16$; $p > 0,05$], no entanto, positiva. É provável que essa diferença de forças entre as correlações nos dois períodos seja devido à erosão do sistema estuarino a partir das constantes atividades antropogênicas supracitadas, sugerindo uma maior variação nestes parâmetros durante o período chuvoso

pela maior dispersão destes devido ao aumento no volume de água que circula no estuário, bem como pela movimentação do sedimento em estuário de baixa profundidade como o de estudo [96]. Além disso, vale ressaltar a forte interferência no fluxo de água do sistema, provocada pelo barramento do rio Poxim-Açu, o chamado reservatório Jaime Umbelino (Barragem do Poxim/Sergipe), que foi projetado como uma alternativa a mais, para garantir o abastecimento normal de água para a grande Aracaju [99]. No período chuvoso, as comportas são abertas e um maior fluxo de água é deslocado ao sistema. Em contraste, no período seco, há um baixo e significativo escoamento de água a partir da barragem. Outra causa a ser observada pode ser o aumento do fluxo de detritos continentais para o leito do sistema em um processo conhecido como lixiviação.

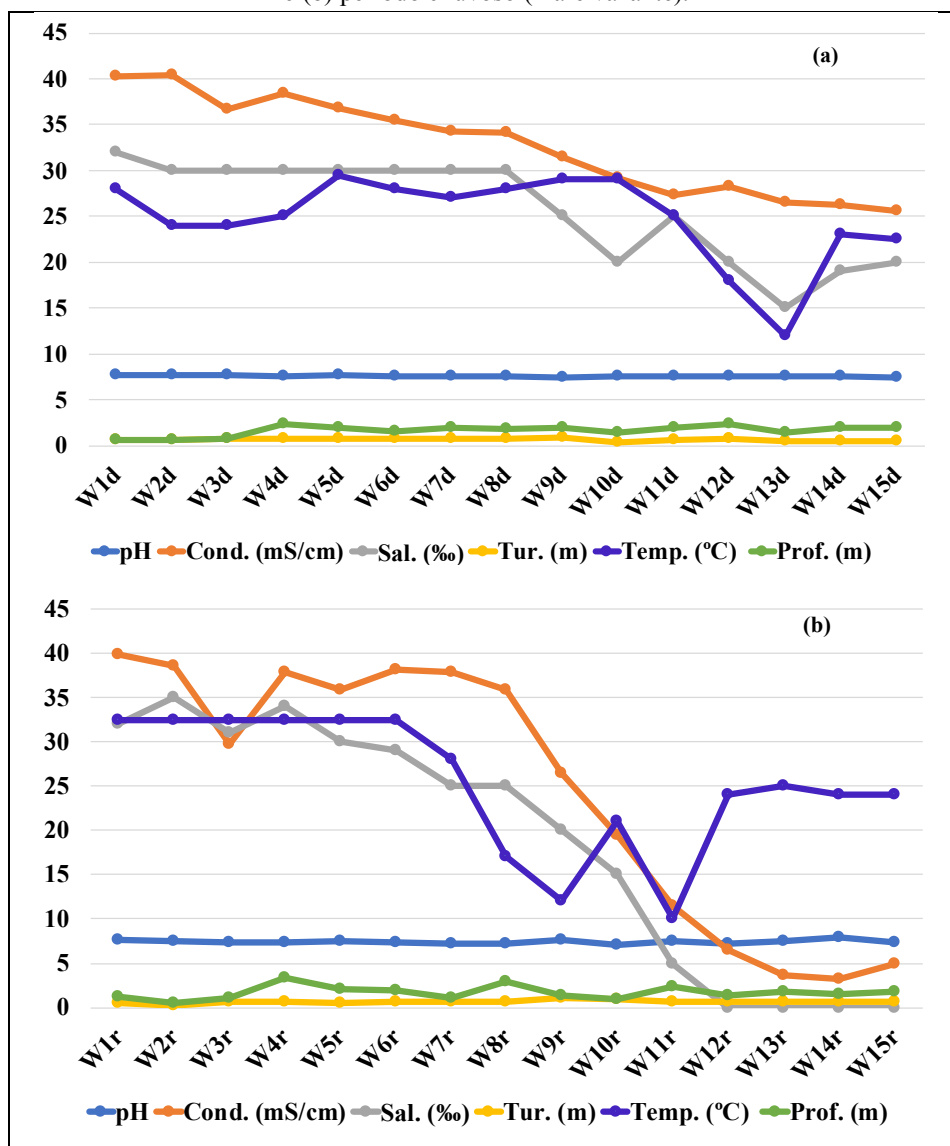
1.5.2 Caracterização das Águas Superficiais

Os dados e a variação relativos das características das águas por estação encontram-se expostos na Tabela 1.5 e Figura 1.11, respectivamente.

Tabela 1.5. Características das estações de coleta e propriedades físico-químicas das águas coletadas: pH, Condutividade (Cond, em mS/cm), Salinidade (Sal, em ‰), Transparência (Tra, em metros), Temperatura (Temp, em °C) e Profundidade da estação. (Prof, em metros).

	Período seco(d)						Período chuvoso(r)						
	pH	Cond	Sal	Tra	Temp	Prof	pH	Cond	Sal	Tra	Temp	Prof	
W1 _d	7,7	40,3	32	0,6	28,0	0,6	W1 _r	7,6	39,9	32	0,5	32,5	1,3
W2 _d	7,7	40,4	30	0,6	24,0	0,6	W2 _r	7,5	38,5	35	0,3	32,5	0,5
W3 _d	7,7	36,6	30	0,7	24,0	0,7	W3 _r	7,4	29,7	31	0,7	32,5	1,1
W4 _d	7,6	38,4	30	0,7	25,0	2,3	W4 _r	7,4	37,8	34	0,6	32,5	3,3
W5 _d	7,7	36,8	30	0,8	29,5	2,0	W5 _r	7,5	35,8	30	0,5	32,5	2,1
W6 _d	7,6	35,5	30	0,8	28,0	1,6	W6 _r	7,4	38,1	29	0,7	32,5	2,0
W7 _d	7,5	34,3	30	0,8	27,0	2,0	W7 _r	7,2	37,8	25	0,6	28,0	1,1
W8 _d	7,5	34,1	30	0,8	28,0	1,8	W8 _r	7,2	35,8	25	0,7	17,0	3,0
W9 _d	7,4	31,4	25	0,9	29,0	1,9	W9 _r	7,6	26,5	20	1,1	12,0	1,4
W10 _d	7,5	29,2	20	0,4	29,0	1,4	W10 _r	7,1	19,5	15	0,9	21,0	1,0
W11 _d	7,6	27,3	25	0,6	25,0	1,9	W11 _r	7,5	11,5	5	0,6	10,0	2,4
W12 _d	7,6	28,2	20	0,7	18,0	2,3	W12 _r	7,2	6,5	< 0,5	0,6	24,0	1,4
W13 _d	7,6	26,5	15	0,5	12,0	1,4	W13 _r	7,5	3,6	< 0,5	0,7	25,0	1,8
W14 _d	7,6	26,2	19	0,5	23,0	1,9	W14 _r	7,9	3,2	< 0,5	0,7	24,0	1,5
W15 _d	7,4	25,6	20	0,5	22,5	2,0	W15 _r	7,4	4,9	< 0,5	0,7	24,0	1,8

Figura 1.11. Variação das características dos pontos de coleta e propriedades físico-químicas determinadas nas amostras de água do sistema estuarino Sergipe-Poxim: (a) período seco (maré enchente) e (b) período chuvoso (maré vazante).



Tra = Transparência; Prof = Profundidade; Cond = Condutividade em mS/cm; Sal = Salinidade em ‰; e Temp = Temperatura em °C.

A análise de pH apresentou valores médios de $7,60 \pm 0,1$ (período seco) e $7,4 \pm 0,2$ (período chuvoso), não apresentando diferenças significativas entre as estações e sendo provavelmente o íon bicarbonato ($\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$) a espécie dominante. Estes valores demonstraram que as águas estão dentro da faixa de pH (6,5 a 8,5) indicadas para águas salobras e salinas [100], o que não compromete, a partir disto, a qualidade do sistema.

Em um estudo ecotoxicológico dados de pH em águas superficiais coletadas foram apresentados em três pontos similares aos coletados neste trabalho, no mesmo mês, mas em anos diferentes (Tabela 1.6) [83]. De forma geral, observa-se uma semelhança

dos resultados em ambos os trabalhos. Esta comparação pode indicar que no decorrer dos anos não houve alterações significativas nos pH das águas superficiais, permanecendo em faixas aceitáveis pela legislação.

Tabela 1.6. Comparação dos resultados de pH em três estações de amostragem próximas e coletadas neste trabalho e no estudo de Santos (2014) [83].

Período	Santos (2014)		Período	Este estudo	
	Estação	pH		Estação	pH
Ago/2014	E1	7,64	Ago/2017	W15 _r	7,40
	E2	7,45		W10 _r	7,10
	E3	7,13		W4 _r	7,40

A salinidade variou entre 15‰ (W13_d) e 32‰ (W1_d) (período seco) e < 0,5‰ (W12_r a W15_r) a 35‰ (W2_r) (período chuvoso) (Tabela 1.5). Na Figura 1.11 (pág. 36), observa-se que há uma tendência da redução da salinidade, em ambos os períodos, da foz do estuário em direção a estação W15, a mais distante da foz [66]. No entanto, as amostras não apresentaram uma grande variação nos valores da salinidade em ambos os períodos, com exceção para os 5 últimos pontos, que reduziram significativamente seus valores, chegando a < 5‰ nas quatro últimas estações de coleta (período chuvoso), o que denota a influência das águas doces do rio Poxim no período de maior fluxo de águas, principalmente por estas amostras também terem sido coletadas em maré secante.

As águas doces são caracterizadas por valores de salinidade igual ou inferiores a 0,5‰, enquanto que águas salobras apresentam valores > 0,5‰ e < 30‰ e as águas salinas, valores > 30‰ [99]. Portanto, os padrões de diluição da água costeira de salinidade mais alta (33‰) a águas doces (0,5‰), mostram um gradiente que pode variar entre 35‰ e 33‰ (mais próximo a foz) a 0,5‰ (mais distante da foz) [4]. A partir do efeito da maré, as águas superficiais coletadas apresentaram as três características; as amostras W1_d a W9_d foram consideradas salinas e as amostras W10_d a W15_d, salobras. Já as amostras W1_r a W5_r; W6_r a W11_r; e W12_r a W15_r foram caracterizadas em salinas, salobras e doces, respectivamente.

Consequentemente à salinidade, a faixa de condutividade elétrica (CE) variou de 25,6 mS/cm (W15_d) a 40,4 mS/cm (W2_d) (período seco) e 3,2 mS/cm (W14_r) a 39,9 mS/cm (W1_r) (período chuvoso). Como observado também na Figura 1.11 (pág. 36), a

condutividade apresentou uma tendência de redução, ou seja, as amostras próximas à foz do sistema estuarino apresentaram os maiores valores de CE, influenciadas pelas águas salinas marinhas. Em contraste, as amostras mais distantes da foz (W12_r a W15_r) apresentaram as menores CE, corroborado também pelo maior fluxo de água no período chuvoso. No geral, por causa do efeito da maré, vale ressaltar que no momento da coleta, no período seco, a maré estava enchente, ou seja, maior quantidade de água do mar entrou no estuário; e no chuvoso, a maré estava secante, ocasionando a maior entrada de água doce. Portanto, a diluição provavelmente influenciou tanto nos valores da condutividade quanto nos níveis de salinidade, principalmente nas últimas 5 estações de coleta.

A profundidade do sistema estuarino variou de 0,6 m (W1_d e W2_d) a 2,3 m (W4_d e W12_d) (período seco) e 0,5 m (W2_d) a 3,3 m (W4_r) (período chuvoso), com média de $1,9 \pm 0,6$ m (período seco) e $1,7 \pm 0,7$ m (período chuvoso), não apresentando diferenças significativas entre as estações de coleta (Figura 1.10, pág. 38). A transparência variou entre 0,4 m (W10_d) e 0,9 m (W9_d) (período seco) e 0,3 m (W2_r) a 1,1 m (W9_r) (período chuvoso). Deve-se considerar que a mistura do mar com as águas doces produz uma floculação de partículas que se aderem formando agregados, assim, muitos estuários são caracterizados por alta concentração de material em suspensão e baixa penetração de luz [4]. As temperaturas médias foram de $25,0 \pm 4,7$ °C (período seco) e $26,5 \pm 7,7$ °C (período chuvoso), e apresentaram uma tendência também de redução da foz até a última estação, com algumas oscilações.

Uma matriz de correlação foi utilizada para determinar a relação entre as variáveis de caracterização das águas superficiais em ambos os períodos (Tabela 1.7).

Tabela 1.7. Matriz de correlação apresentando resultados de correlação entre as propriedades físico-químicas das águas nos períodos seco e chuvoso.

Parâmetros	Período seco				Período chuvoso			
	pH	Cond	Sal	Temp	pH	Cond	Sal	Temp
pH	1,0000				1,0000			
Cond	0,5437*	1,0000			-0,1461	1,0000		
Sal	0,3724	0,8976*	1,0000		-0,0760	0,9713*	1,0000	
Temp	-0,1058	0,4853	0,6709*	1,0000	0,0308	0,3783	0,5217*	1,0000

*p < 0,05; Cond = Condutividade em mS/cm; Sal = Salinidade em ‰; e Temp = Temperatura em °C.

Os resultados apresentados na Tabela 1.7 mostraram que as correlações variaram entre desprezível a muito forte. Como já esperado, o teste de correlação de Pearson

confirmou a forte relação entre salinidade e condutividade elétrica. Ou seja, quanto maior a quantidade de sais, maior é a condutividade elétrica do meio. Também, em ambos os períodos, quanto maior a temperatura, maior foi a salinidade, caracterizado provavelmente pelo processo de evaporação das águas.

1.5.3 Caracterização das Ostras (*Crassostrea* sp.)

As ostras têm alta eficiência na limpeza de águas contaminadas e materiais associados a partículas, o que as tornam organismos adequados para avaliar a absorção de contaminantes [35]. Os valores de %lip e comprimento das ostras coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim encontram-se na Tabela 1.8. A %lip variou entre 32,4% (O1M_d) a 40,8% (O9M_d) (período seco, massa seca). No período chuvoso, não foi possível apresentar dados de %lip devido a pouca quantidade de amostra. O comprimento médio das ostras variou entre $4,5 \pm 0,7$ cm (O5_d) e $5,5 \pm 0,6$ cm (O10_d) (período seco) e de $4,8 \pm 1,1$ cm (O5_r) a $6,0 \pm 0,8$ cm (O10_r) (período chuvoso) (n = 12 para cada amostra).

Tabela 1.8. Parâmetros de caracterização das ostras (*Crassostrea* sp.).

Período	Estação	lip (%)	comp (cm) \pm s	Período	Estação	lip (%)	comp (cm) \pm s
Seco	O1M _d	32,4	$4,6 \pm 0,7$	Chuvoso	O1M _r	-	$5,3 \pm 1,1$
	O4 _d	33,5	$5,2 \pm 1,1$		O4 _r	-	$5,5 \pm 1,3$
	O5 _d	36,0	$4,5 \pm 1,2$		O5 _r	-	$4,8 \pm 1,1$
	O9M _d	40,8	$5,0 \pm 0,6$		-	-	-
	O10 _d	32,6	$5,5 \pm 0,6$		O10 _r	-	$6,0 \pm 0,8$

s = desvio padrão; lip = lipídios em %; comp = comprimento em cm.

Observa-se que não há uma grande distinção no comprimento das ostras entre os períodos. As ostras foram coletadas em uma região de intensa pesca para comercialização e, segundo ostreiros da região, poucas ostras grandes são avistadas acima do nível do mangue. Isso pode ser um indicativo que não existe um controle ambiental e nem comercial sobre a atividade de ostreicultura na região. Para o período seco, comprimento e %lip apresentaram correlação desprezível ($r = -0,16$, $p > 0,05$). Vale ressaltar que outros fatores estão atrelados à quantidade de lipídios nos moluscos, como disponibilidade de alimentos, temperatura, toxicidade do meio e período de reprodução [1].

1.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O histórico de formação, bem como a deterioração do sistema estuarino Sergipe-Poxim foi observada de forma visível em fotos recentes, principalmente a partir da construção da orla Praia Formosa, o que provocou um problema ambiental sem precedentes na foz do sistema.

Para as amostras de sedimentos, a caracterização granulométrica foi realizada e apresentou o predomínio da fração mais grossa (areia) em todo o sistema e em ambos os períodos, enquanto que 50% das amostras de sedimento apresentaram um aumento da %lama entre os períodos. Assim, 35,2% (período seco) e 68,5% (período chuvoso) foram considerados ricos em matéria orgânica. Foi observada uma mudança significativa das %lama quando comparadas a resultados de estudo anterior (em 2012), indicando uma interferência antrópica na hidrodinâmica local, principalmente a partir do aumento da fração mais grossa. Foi diagnosticada uma diferença entre os coeficientes de Pearson para %lama vs %MO entre os períodos, sendo que para o período chuvoso esta correlação deu insignificante, o que pode estar sendo afetado pela forte interferência no fluxo de água do sistema, tanto no período chuvoso, pelo aumento do fluxo de água, como provocada pelo barramento do rio Poxim-Açu.

No período seco, as águas do sistema apresentaram características salinas a salobras, enquanto no período chuvoso doce, salobras e salinas. Como já esperado, quanto mais distante da foz, menor foi tanto a condutividade quanto a salinidade, o que demonstra um ambiente estuarino bem definido. Foi observado também a profundidade (< 2 m em média), temperaturas das águas características de clima tropical e transparência típica estuarina. Além disso, os valores de pH apresentaram-se de acordo com parâmetros estabelecidos pelos órgãos reguladores, denotando a dominância natural do íon bicarbonato (HCO_3^- (aq)) na água do sistema.

A determinação da porcentagem lipídica e o comprimento das ostras (*Crassostrea* sp.) foram analisados e indicou pequenas variações em relação ao comprimento, tanto entre as estações, quanto entre os períodos. A %lip variou pouco no período seco, no entanto, vários outros fatores podem estar atrelados a essa análise.

REFERÊNCIAS

- [1] RUIZ, Y., SUAREZ, P., ALONSO, A., LONGO, E., VILLAVARDE, A., JUAN., F.S. Environmental quality of mussel farms in the Vigo estuary: Pollution by PAHs, origin and effects on reproduction. *Environmental Pollution*, 159 (2011) 250–265.
- [2] CARDOSO, F.D., DAUNER, A.L.L., MARTINS, C.C. A critical and comparative appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended particulate material from a large South American subtropical estuary. *Environmental Pollution* 214 (2016) 219–229.
- [3] CABRAL, A.C., MARTINS C.C. Insights about sources, distribution, and degradation of sewage and biogenic molecular markers in surficial sediments and suspended particulate matter from a human-impacted subtropical estuary. *Environmental Pollution* 241 (2018) 1071–1081.
- [4] TUNDISI, J.G., TUNDISI, T.M., *Limnologia*. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 381p.
- [5] PINTO-COELHO, R.M., HAVENS, K. Crise nas águas - Ciência e governança juntos evitando conflitos gerados pela escassez e pela perda da qualidade das águas. 1Ed., Recóleo, Belo Horizonte, (2015) p.85.
- [6] PRITCHARD, D.W. What is an Estuary: Physical Viewpoint, 1967. In: *Estuaries*. G.H. Lauff (Ed.) American Association for the Advancement of Science, 83, Washington.
- [7] MANN, K. H., *Ecology of Coastal Waters: A Systems Approach*. California: University of California Press, 1982. 210p.
- [8] SILVA, M.C., Estuários – Critérios para uma classificação ambiental. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 5 (2000) 25–25.
- [9] MEDEIROS, P.M., BÍCEGO, M.C., CASTELAO, R.M., ROSSO, C.D., FILLMANN, G., ZAMBONI, A.J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International*, 31 (2005) 77–87.
- [10] DAUNER, A.L.L., LOURENÇO R.A., MARTINS, C.C. Effect of seasonal population fluctuation in the temporal and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a subtropical estuary. *Environmental Technology & Innovation*, 5 (2016) 41–51.
- [11] RENAULT, T. Immunotoxicological effects of environmental contaminants on marine bivalves. *Fish & Shellfish Immunology*, 46 (2015) 88–93.
- [12] FRENA, MORGANA. Avaliação da qualidade dos sedimentos por meio de biomarcadores geoquímicos e elementos-traço em amostras do estuário do rio Itajaí-Açu e determinação de contaminantes em matrizes de resíduos sólidos. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2014.

- [13] WANDERLEY L.L. A dinâmica geomorfológica e urbano-ambiental do sistema flúvio-marinho rio Sergipe-rio Poxim, em Aracaju, Sergipe, nordeste do Brasil. *Revista GeoNordeste*, 2 (2013) 56–80.
- [14] LIU, F., HU, S., GUO, X., NIU, L., CAI, H., YANG, Q. Impacts of estuarine mixing on vertical dispersion of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tide-dominated estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 131 (2018) 276–283.
- [15] ALBARÈDE F. Geoquímica – uma introdução. Oficina de Textos, São Paulo, 2011.
- [16] GUO, W., JIA, G., YE, F., XIAO H., ZHANG, Z. Lipid biomarkers in suspended particulate matter and surface sediments in the Pearl River Estuary, a subtropical estuary in southern China. *Science of the Total Environment*, 646 (2019) 416–426.
- [17] FRENA, M., SANTOS, A.P.S., SANTOS, E., SILVA, R.P., SOUZA, M.R.R., MADUREIRA, L.A.S., ALEXANDRE, M.R. Distribution and sources of sterol biomarkers in sediments collected from a tropical estuary in Northeast Brazil. *Environ. Science Pollution Research*, 1 (2016a) 1–9.
- [18] ASSUNÇÃO, M.A., FRENA, M., SANTOS, A.P.S., MADUREIRA, L.A.S. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 119 (2017) 439–445.
- [19] HADLICH, H.L., VENTURINI, N., MARTINS, C.C., HATJE, V., TINELLI, P., GOMES, L.E.O., BERNARDINO, A.F. Multiple biogeochemical indicators of environmental quality in tropical estuaries reveal contrasting conservation opportunities. *Ecological Indicators*, 95 (2018) 21–31.
- [20] LI, Y., LI, P., MA, W., SONG, Q., ZHOU, H., HAN, Q., DIAO X. Spatial and temporal distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater from the Haikou Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 92 (2015) 244–251.
- [21] FRENA, M., BATAGLION, G.A., TONETTO, A.E., EBERLIN, M.N., ALEXANDRE, M.R., MADUREIRA, L.A.S. Assessment of anthropogenic contamination with sterol markers in surface sediments of a tropical estuary (Itajaí-Açu, Brazil). *Science of the Total Environment*, 544 (2016b) 432–438.
- [22] FRENA, M., SOUZA, M.R.R., DAMASCENO, F.C., MADUREIRA, L.A.S., ALEXANDRE, M.R. Evaluation of anthropogenic contamination using sterol markers in a tropical estuarine system of Northeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 109 (2016c) 619–623.
- [23] EBY, G. NELSON, Principles of Environmental Geochemistry. Thomson, 2004.
- [24] MATER, L., ALEXANDRE, M.R., HANSEL, F.A., MADUREIRA, L.A.S. Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. *Journal Brazilian Chemistry Society*, 15 (2004) 725–734.

- [25] CARREIRA, R.S., CORDEIRO, L.G.M.S., BERNARDES, M.C., HATJE, V. Distribution and characterization of organic matter using lipid biomarkers: A case study in a pristine tropical bay in NE Brazil. *Estuary, Coastal and Shelf Science*, 168 (2016) 1–9.
- [26] COSTA, L.A.A., PESSOA, D.M.M., CARREIRA, R.S. Chemical and biological indicators of sewage river input to an urban tropical estuary (Guanabara Bay, Brazil). *Ecological Indicators*, 90 (2018) 513–518.
- [27] DEVIER, M-H, AUGAGNEUR, S., BUDZINSKI, H., MENACH, K.L., MORA, P., NARBONNE, J-F., GARRIGUES, P. One-year monitoring survey of organic compounds (PAHs, PCBs, TBT), heavy metals and biomarkers in blue mussels from the Arcachon Bay, France. *Journal Environmental Monitoring*, 7 (2005) 224–240.
- [28] ALEXANDRE M.R., HUANG, Y, MADUREIRA L.A.S. Avaliação de compostos orgânicos em sedimentos superficiais da baía de Babitonga, Santa Catarina, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 26 (2006) 1–5.
- [29] BAYEN, S., 2012. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: A review. *Environment International* 48, 84–101.
- [30] PHILP, R.P. Fossil fuel biomarkers, applications and spectra. *Methods in Geochemistry and Geophysics*. Amsterdam: Elsevier, 1985. 294p.
- [31] KILLOPS, S.D.; KILLOPS, V.J. Introduction to organic geochemistry. 2.ed. USA: Blackwell Publishing, 2005. 406p.
- [32] O’CONNOR, T.P. National distribution of chemical concentrations in mussels and oysters in the USA. *Marine Environmental Research*, 53 (2002) 117–143.
- [33] MAIOLI, O.L.G., RODRIGUES, K.C., KNOPPERS, B.A., AZEVEDO, D.A. Polycyclic aromatic and aliphatic hydrocarbons in *Mytella charruana*, a bivalve mollusk from Mundaú Lagoon, Brazil. *Microchemical Journal*, 96 (2010) 172–179.
- [34] SPARKS, C., ODENDAAL, J., SNYMAN, R. An analysis of historical Mussel Watch Programme data from the west coast of the Cape Peninsula, Cape Town. *Marine Pollution Bulletin*, 87 (2014) 374–380.
- [35] LOH, A., YIM, U.H., HA, S.Y., AN, J.G. A preliminary study on the role of suspended particulate matter in the bioavailability of oil-derived polycyclic aromatic hydrocarbons to oysters. *Science of the Total Environment* 643 (2018) 1084–1090.
- [36] SANTOS, DANIELLE GOIS MOREIRA. Avaliação espaço-temporal da atividade antrópica no estuário do rio Sergipe. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2012.
- [37] LIMA, M.B., FEITOSA, E.A., EMÍDIO, E.S., DÓREA, H.S., ALEXANDRE M.R. Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons in surface sediments of Sergipe River estuarine system. *Marine Pollution Bulletin*, 64 (2012) 1721–1725.

- [38] FRENA, M., A.P.S., SANTOS, SOUZA, M.R.R., CARVALHO, S.S., MADUREIRA, L.A.S., ALEXANDRE, M.R. Sterol biomarkers and fecal coliforms in a tropical estuary: Seasonal distribution and sources. *Marine Pollution Bulletin* 139 (2019) 111–116.
- [39] ANDRIČEVIĆ, R., GALEŠIĆ, M. Contaminant dilution measure for the solute transport in an estuary. *Advances in Water Resources*, 117 (2018) 65–74.
- [40] FUSI, M., BEONE, G.M., SUCIU, N.A., SACCHI, A., TREVISAN, M., CAPRI, E., DAFFONCHIO, D., DIN, N., DAHDOUH-GUEBAS, F., CANNICCI, S. Ecological status and sources of anthropogenic contaminants in mangroves of the Wouri River Estuary (Cameroon). *Marine Pollution Bulletin*, 109 (2016) 723–733.
- [41] SILVA, A.C.R.S., BERNARDES, M.E.C., ASSIREU, A.T., SIEGLE, E., SOUSA, P.H.G.O., D. BROWN. Hydrodynamics of a tropical estuary: Buranhém River, Porto Seguro, Brazil. *Brazilian Journal of Water Resources*, 23 (2018) 1–9.
- [42] ALBERGARIA-BARBOSA, A.C.R., SILVA, D.A.M., ROCHA, A.J.S., TANIGUCHI, S., PATIRE, V.F., DIAS, J.F., FERNANDEZ, W.S., BÍCEGO, M.C. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons bioavailability on Santos Bay (Brazil) through levels of biliary metabolites. *Marine Pollution Bulletin* 129 (2018) 822–828.
- [43] PEREIRA FILHO, J.; SPILLERE, L.C.; SCHETTINI, C.A.F. Dinâmica de nutrientes na região portuária do estuário do rio Itajaí-açu, SC. *Atlântica*, 25 (2003) 11–20.
- [44] LIU, F., NIU, L., CHEN, H., LI, P., TIAN, F., YANG, Q. Seasonal changes of polycyclic aromatic hydrocarbons in response to hydrology and anthropogenic activities in the Pearl River estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 117 (2017) 255–263.
- [45] ALSALAH, M.A., LATIF, M.T., ALI, M.M., DOMINICK, D., KHAN, M.F., MUSTAFFA, N.I.H., NADZIR, M.S.M., NASHER, E., ZAKARIA M.P. Sterols as biomarkers in the surface microlayer of the estuarine areas. *Marine Pollution Bulletin*, 93 (2015) 278–283.
- [46] CARREIRA, R.S., WAGENER, A.L.R., FILEMAN, T., READMAN, J.W. Distribuição de coprostanol (5 β (H)-coleston-3 β -ol) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: indicador da poluição recente por esgoto doméstico. *Química Nova*, 24 (2001) 37–42.
- [47] GRILO, C.F., NETO, R.R., VICENTE, M.A., CASTRO, E.V.R., FIGUEIRA, R.C.L., CARREIRA, R.S. Evaluation of the influence of urbanization processes using mangrove and fecal markers in recent organic matter in a tropical tidal flat estuary. *Applied Geochemistry*, 38 (2013) 82–91.
- [48] CARREIRA, R.S., ALBERGARIA-BARBOSA A.C.R., ARGUELHO, M.L.P.M., GARCIA, C.A.B. Evidence of sewage input to inner shelf sediments in the NE coast of Brazil obtained by molecular markers distribution. *Marine Pollution Bulletin*, 90 (2015) 312–316.

- [49] HUANG, Y., LIU, M., WANG, R., KHAN, S.K., GAO, D., ZHANG Y. Characterization and source apportionment of PAHs from a highly urbanized river sediments based on land use analysis. *Chemosphere*, 184 (2017) 1334–1345.
- [50] Sistema Nacional de Informações em Saneamento (SNIS), 2018. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2016>>.
- [51] GOMES, L.E.O., CORREA, L.B., SÁ, F., NETO, R.R., BERNARDINO, A.F. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 120 (2017) 28–36.
- [52] YU, X., ZHANG, W., LIU, X., LEI, J., LIN, Z., YAO, Z., YAO, X., JIN, X., YANG, H., HUANG, H. The distribution of and biodegradation impact on spilled oil in sediments from Dalian Bay, NE China. *Marine Pollution Bulletin*, 135 (2018) 1007–1015.
- [53] YIM, U.H., OH, J.R., HONG, S.H., LEE, S.H., SHIM W.J., SHIM J.H. Identification of PAHs Sources in Bivalves and Sediments 5 Years After the *Sea Prince* Oil Spill in Korea. *Environmental Forensics*, 3 (2002) 357–366.
- [54] LIU, X.J., JIA, H.L., WANG, L., QI, H., MA, W.L., HONG, W.J., GUO, J.G., YANG, M., SUN, Y.Q., LI, Y.F. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in concurrently monitored surface sea water and sediment along Dalian coast after oil spill. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 90 (2013) 151–156.
- [55] SOARES-GOMES, A., NEVES, R.L., AUCÉLIO, R., VEN, P.H.V.D., PITOMBO, F.B., MENDES, C.L.T., ZIOLLI, R.L. Changes and variations of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in fish, barnacles and crabs following an oil spill in a mangrove of Guanabara Bay, Southeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 60 (2010) 1359–1363.
- [56] MPF quer compensação ecológica por vazamento de óleo em Sergipe – Procuradoria da República em Sergipe. Disponível em: <<http://www.mpf.mp.br/se/sala-de-imprensa/noticias-se/mpf-quer-compensacao-ecologica-por-vazamento-de-oleo-em-sergipe>>. Acesso em: 5 de setembro de 2018, 14:58h.
- [57] Vazamento de óleo atinge Litoral Norte de Sergipe. Disponível em: <<http://g1.globo.com/se/sergipe/noticia/2016/02/vazamento-de-oleo-atinge-litoral-norte-de-sergipe.html>>. Acesso em: 5 de setembro de 2018, 15:04h.
- [58] GARCIA, C.A.B., BARRETO, M.S., PASSOS, E.A., ALVES, J.P.H. Regional geochemical baselines and controlling factors for trace metals in sediments from the Poxim River, Northeast Brazil. *Journal Brazilian Chemical Society*, 20 (2009) 1334–1342.
- [59] WENTWORTH, C.K. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*, 30 (1922), 377–392.

- [60] LI, F., ZENG, X., YANG, J., ZHOU, K., ZAN, Q., LEI, A., TAM, N.F.Y. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments and plants of mangrove swamps in Shenzhen, China. *Marine Pollution Bulletin*, 85 (2014) 590–596.
- [61] MEYERS, P.A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, v. 20, p. 867-900, 1993.
- [62] GOMES, A.O., AZEVEDO, D.A. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recent sediments of Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. *Journal Brazilian Chemical Society*, 14 (2003) 358–368.
- [63] HONG, W-J., JIA, H., LI, Y-F., SUN, Y., LIU, X., WANG, L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and alkylated PAHs in the coastal seawater, surface sediment and oyster from Dalian, Northeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 128 (2016) 11–20.
- [64] BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., NARBONNE, J.F., BURGEOT, T., MICHEL, X., BELLOCQ, J. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Marine Environmental Research*, 47 (1999) 415–439.
- [65] RAMDINE, G., FICHET, D., LOUIS, M., LEMOINE, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment and oysters (*Crassostrea rhizophorae*) from mangrove of Guadeloupe: levels, bioavailability, and effects. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 79 (2012) 80–89.
- [66] SANTOS, E., SOUZA, M.R.R., VILELA JUNIOR, A.R., SOARES, L.S., FRENA, M., ALEXANDRE, M.R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in superficial water from a tropical estuarine system: Distribution, seasonal variations, sources and ecological risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 127 (2018) 352–358.
- [67] ZENG, Q., JEPPESEN, E., GU, X., MAO, Z., CHEN, H. Distribution, fate and risk assessment of PAHs in water and sediments from an aquaculture and shipping-impacted subtropical lake, China. *Chemosphere*, 201 (2018) 612–620.
- [68] LIU, F., YANG, Q., HU, Y., DU, H., YUAN, F. Distribution and transportation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at the Humen river mouth in the Pearl River delta and their influencing factors. *Marine Pollution Bulletin*, 84 (2014) 401–410.
- [69] CAO, Q. MIN, WANG, H., QIN, J. QIAO, CHEN, G. ZHU, ZHANG, Y. BEI. Partitioning of PAHs in pore water from mangrove wetlands in Shantou, China. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 111 (2015) 42–47.
- [70] BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., SORBE, J.C., BURGEOT, T., BELLOCQ J. Concentrations of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) in Various Marine Organisms in Relation to those in Sediments and to Trophic Level. *Marine Pollution Bulletin*, 36 (1998) 951–960.

- [71] NAKATA, H., UEHARA, K., GOTO, Y., FUKUMURA, M., SHIMASAKI, H., TAKIKAWA, K., MIYAWAKI, T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters and sediments from the Yatsushiro Sea, Japan: Comparison of potential risks among PAHs, dioxins and dioxin-like compounds in benthic organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 99 (2014) 61–68.
- [72] PIAZZA, R.S., TREVISAN, R., FLORES-NUNES, F., TOLEDO-SILVA, G., WENDT, N., MATTOS, J.J., LIMA D., TANIGUCHI, S., TAROU, SASAKI S., MELLO, A.C.P., ZACCHI FL., SERRANO, M.A.S., GOMES, C.H.A.M., BÍCEGO, M.C., ALMEIDA, E.A., BAINY, A.C.D. Exposure to phenanthrene and depuration: Changes on gene transcription, enzymatic activity and lipid peroxidation in gill of scallops *Nodipecten nodosus*. *Aquatic Toxicology*, 177 (2016) 146–155.
- [73] KRISHNAKUMAR, P.K., CASILLAS, E., VARANASI, U. Effects of environmental contaminants on the health of *Mytilus edulis* from Puget sound, Washington, USA. Cytochemical measures of lysosomal responses in the digestive cells using automatic image analysis. *Marine Ecology Progress Series* 106 (1994) 249–261.
- [74] LUNA-ACOSTA, A., BUDZINSKI, H., MENACH, K.L., THOMAS-GUYON, H., BUSTAMANTE P. Persistent organic pollutants in a marine bivalve on the Marennes-Oléron Bay and the Gironde Estuary (French Atlantic Coast)—Part 1: Bioaccumulation. *Science of the Total Environment*, 514 (2015) 500–510.
- [75] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE, 2017. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/v4/brasil/se/aracaju/panorama>>.
- [76] INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA – INMET, 2017. Gerador de gráficos. INMET, Brasil. Disponível em: http://www.inmet.gov.br/sim/abre_graficos.php (Acesso em 11 março 2019).
- [77] SEPLANTEC - Gestão Participativa Das Águas De Sergipe, 2002. Disponível em: <http://www.semahr.se.gov.br/recursoshidricos/wpcontent/uploads/2018/01/publicação_cbh_versão_final_com_capa.pdf>
- [78] PASSOS, E.A. ALVES, J.C., SANTOS, I.S., ALVES, J. P.H., GARCIA, C.A.B., COSTA, A.C.S. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal*, 96 (2010) 50–57.
- [79] NETTO, A.O.A., GARCIA, C.A.B., ALVES, J.P.H., FERREIRA, R.A., SILVA, M.G. Physical and chemical characteristics of water from the hydrographic basin of the Poxim River, Sergipe State, Brazil. *Environmental Monitoring Assessment*, 185 (2013) 4417–4426.
- [80] VASCO, A.N., BRITTO, F.B., PEREIRA, A.P.S., JÚNIOR, A.V.M., GARCIA, C.A.B., NOGUEIRA, L.C. Avaliação espacial e temporal da qualidade da água na sub-bacia do rio Poxim, Sergipe, Brasil. *Revista Ambiente & Água*, 6 (2011) 118–130.

- [81] NILIN, J., SANTOS, A.A.O., NASCIMENTO M.K.S. Ecotoxicology assay for the evaluation of environmental water quality in a tropical urban estuary. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 91 (2019) 1–10.
- [82] DESO, COMPANHIA DE SANEAMENTO DE SERGIPE 2017. Sergipe avança com plano de expansão do saneamento básico. Disponível em: <<https://www.desose.com.br/v2/index.php/deso-imprensa/noticias/item/1303-sergipe-avanca-com-plano-de-expansao-do-saneamento-basico>>.
- [83] SANTOS, ANDERSON ALEX DE OLIVEIRA. Análise Ecotoxicologia do Estuário do Rio Poxim, Sergipe (Trabalho de Conclusão de Curso), Ecologia – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.
- [84] BARBOSA J.C.S., SANTOS, L.G.G.V., SANT’ANNA, M.V.S., SOUZA, M.R.R., DAMASCENO, F.C., ALEXANDRE, M.R. Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the Vaza Barris Estuarine System, Sergipe, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 104 (2016) 343–346.
- [85] PETROBRAS, Bacia de Sergipe e Alagoas. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/bacia-de-sergipe-e-alagoas.htm>>. Acesso em: 5 de setembro de 2018.
- [86] ANP, Boletim Mensal da Produção de Petróleo e Gás Natural, Agência Nacional de Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/boletins-anp/2395-boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>>. Acesso em: 5 de setembro de 2018, 14:41h.
- [87] Governo de Sergipe – Base Cartográfica de Aracaju. Disponível em: <<http://observatorio.se.gov.br/acervo-cartografico-de-sergipe/>>. Acesso em: 22 de novembro de 2018.
- [88] Tábua das marés, Aracaju. Disponível em: <<https://tabuademares.com/br/sergipe/aracaju>>.
- [89] GALLOTTA, F.D.C., LOURENÇO, R.A., DE ARAÚJO, L.F.M. Evaluation of Holding Time for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Analysis in Saline Water Samples. *Environmental Forensics*, 11 (2010) 309–314.
- [90] Methods of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3-MCPD and benzo(a)pyrene in foodstuffs. Official Journal of the European Union. Commission Regulation (EU) No 836/2011.
- [91] MURPHY, B.T., O'REILLY, S.S., MONTEYS, X., REID, B.F., SZPAK, M.T., MCCAUL, M.V., JORDAN, S.F., ALLEN, C.C.R., KELLEHER, B.P. The occurrence of PAHs and faecal sterols in Dublin Bay and their influence on sedimentary microbial communities. *Marine Pollution Bulletin*, 106 (2016) 215–224.
- [92] HE, D., ZHANG, K., TANG, J., CUI, X., SUN, Y. Using fecal sterols to assess dynamics of sewage input in sediments along a human-impacted river-estuary system in eastern China. *Science of the Total Environment*, 636 (2018) 787–797.

- [93] SANTOS G.C., SOUZA, R.M. Caracterização das planícies de marés do litoral centro-sul de Sergipe a partir das séries ambientais geomorfológicas. *GEOgraphia*, 19 (2017) 85–94.
- [94] NASCIMENTO, R.A., ALMEIDA, M., ESCOBAR, N.C.F., FERREIRA, S.L.C., MORTATTI, J., QUEIROZ, A.F.S. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 119 (2017) 223–230.
- [95] CORDEIRO, L.G.S.M., CARREIRA R.S., WAGENER, A.L.R. Geochemistry of fecal sterols in a contaminated estuary in southeastern Brazil. *Organic Geochemistry*, 39 (2008) 1097–1103.
- [96] DERRIEN, M., CABRERA, F.A., TAVERA, N.L.V., MANZANO, C.A.K., VIZCAINO S.C. Sources and distribution of organic matter along the Ring of Cetones, Yucatan, Mexico: sterol markers and statistical approaches. *Science of the Total Environment*, 511 (2015) 223–229.
- [97] GARCIA, C.A.B., ALVES, J.P.H., BARBIERI, E., PASSOS, E.A. Contaminação das águas do estuário do Rio do Sal, Sergipe e Poxim. *O Mundo da Saúde*, 29 (2005) 67–78.
- [98] Esgotos Sanitários: tratamento e destinação adequados ainda são desafios. *Revista MARSEAL – Edição plataforma continental SE/AL*, 1 (2017) 34–36.
- [99] NEVES, M.A., MACEDO, L.C.B., FONSECA, L.C., ALVES, J.P.H. Qualidade da água do reservatório Jaime Umbelino – Barragem do Poxim/Sergipe, 2016. *Interfaces Científicas - Saúde e Ambiente • Aracaju*. 5 (2016) 81–94.
- [100] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf>

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DO APORTE DE ESGOTO SANITÁRIO: DISTRIBUIÇÃO SAZONAL E FONTES DE ESTERÓIS NO SISTEMA ESTUARINO SERGIPE-POXIM

2.1 INTRODUÇÃO

O ciclo global do carbono motiva o desenvolvimento de estudos em áreas científicas tais como ecologia, toxicologia, oceanografia, geologia, biologia e química. No geral, os estudos a partir da geoquímica orgânica revelam um consenso quanto ao uso de marcadores orgânicos geoquímicos (lipídios) para identificar a entrada de matéria orgânica (MO) em diferentes ambientes e escalas de tempo, podendo ser atribuída a uma fonte específica [1-3]. A MO facilmente degradável, como proteínas e carboidratos não resiste à reciclagem e diagênese. No entanto, algumas moléculas insolúveis em água, tais como os compostos esteroidais, quando lançados nos ambientes aquáticos, resistem à diagênese sem sofrer maiores danos. Estes fósseis geoquímicos podem ser usados para analisar a descarga de esgoto lançada na natureza [4,5-8]. Os esteróis são marcadores moleculares ubíquos associados ao seu precursor biológico [2,6]. O coprostanol (esterol fecal), por exemplo, pode ajudar a elucidar a entrada de esgoto quando as bactérias indicadoras fecais não são detectadas [9].

No Brasil, o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento detectou que são descartados na natureza aproximadamente 5,2 bilhões de metros cúbicos por ano (ou 6 mil piscinas olímpicas por dia) de esgoto não tratado [10]. Consequentemente, a descarga doméstica de esgotos nos sistemas aquáticos representa um dos principais problemas ambientais resultantes da influência humana sobre a natureza, devido a dificuldade em conter grande volume de material produzido, bem como ao impacto físico, geoquímico e biológico causado por tal procedimento [11]. Portanto, diante do interesse em diagnosticar a saúde dos ambientes aquáticos, os métodos microbianos são usados para avaliar a contaminação fecal através da análise de coliformes termotolerantes [7,9,12,13].

O rio Ganges, na Índia, recebe diariamente o descarte estimado de 200 m³ de esgoto não tratado. Isso, somado ao decréscimo da vazão do rio (redução do potencial de diluição), resulta em uma contagem de coliformes termotolerantes de 108 por 100 mL, levando 66% da população ribeirinha à problemas de saúde [14]. O rio Tietê, localizado no estado de São Paulo, recebe despejo industrial e urbano desde 1950, possuindo alta concentração de microorganismos patogênicos [15].

No entanto, os indicadores microbianos são facilmente biodegradados [12,13,16,17]. Já as características lipídicas dos compostos esteroidais podem diagnosticar a condição ambiental atual e passada dos sistemas aquáticos, principalmente a contaminação fecal [5,7,13,18-22]. Portanto, a alta resistência dos lipídios à degradação

bacteriana, comparada a outras classes de moléculas orgânicas, e a possibilidade de atribuição de compostos específicos a fontes alóctones (ribeirinhas, continentais, antropogênicas) e/ou autóctones de MO, tornam os marcadores moleculares lipídicos importantes e amplamente utilizados para desvendar a geoquímica da MO em sistemas aquáticos [2,23]. As principais fontes desta MO em sistemas estuarinos são os efluentes domésticos e industriais e, cerca de 1/4 do total de MO que entra nos sistemas fluviais é estocado de forma particulada nos sedimentos [24]. Consequentemente, os sedimentos estuarinos possuem a capacidade de armazenar informações relevantes sobre a saúde do ambiente aquático.

O esgoto é um dos principais agentes estressores nos ecossistemas costeiros, especialmente em estuários, nos quais a circulação de água é restrita, o que dificulta sua diluição. A precariedade (ou ausência) de serviços sanitários nas regiões costeiras permite a entrada crônica de esgoto com um grande volume de nutrientes, pesticidas, drogas e patógenos que interferem no ecossistema natural e na saúde pública. Como o desenvolvimento de sistemas sanitários não acompanha o aumento acelerado da densidade populacional, a detecção de esgoto ambiental ainda é a alternativa mais utilizada para monitorar áreas suscetíveis à eutrofização e evitar contato humano com água contaminada [3].

No Brasil, 35% das cidades sofrem com doenças ligadas a falta de saneamento básico tais como: epidemias ou endemias de diarreia, leptospirose, verminoses, cólera, difteria, zika, chikungunya, tifo, malária, hepatite, febre amarela e dermatite, dentre outras [25]. A cidade de Aracaju, por exemplo, apresenta uma condição inadequada de saneamento, o que permite a contaminação dos sistemas hídricos da cidade [5]; e isso é observado no sistema estuarino Sergipe-Poxim, que recebe grande parte das águas residuárias produzidas pela cidade de Aracaju e estas geralmente estão misturadas a esgoto doméstico não tratado. Assim, os estudos anteriores utilizando esteróis como marcadores em sedimentos superficiais para distinguir fontes biogênicas ou de esgoto e conduzidos neste sistema são escassos [17,26]. Portanto, este estudo poderá elucidar a verdadeira condição sanitária do sistema estuarino Sergipe-Poxim, podendo ser base para possíveis processos de reestruturação e socorro a este importante ambiente aquático.

2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2.1 Compostos esteroidais

Os compostos esteroidais resultam da redução enzimática, seguida de ciclização, do esqualeno (C_{30}), produzindo cicloartenol (C_{30}) e lanosterol (C_{30}). O cicloartenol é precursor de muitos esteróis de plantas, enquanto o lanosterol é precursor de alguns esteróis de plantas bem como de esteróis de fungos e animais. Este, ao sofrer oxidação enzimática e descarboxilação, é convertido em colesterol (C_{27}), precursor de todos os outros esteróis animais. Os esteróis C_{27} e C_{28} são mais abundantes no plâncton, sendo os esteróis C_{28} presentes de forma significativa no fitoplâncton, enquanto que C_{27} apresenta abundância no zooplâncton, embora C_{28} esteja presente também nas fezes do zooplâncton. Já os esteróis C_{29} , em especial estigmasterol e sitosterol, estão mais presentes em plantas vasculares superiores. Neste trabalho foram estudados esteróis C_{27} e C_{29} [27] (Tabela 2.1).

Tabela 2.1. Nome comum, Fórmula molecular e Massa molecular dos esteróis utilizados neste trabalho.

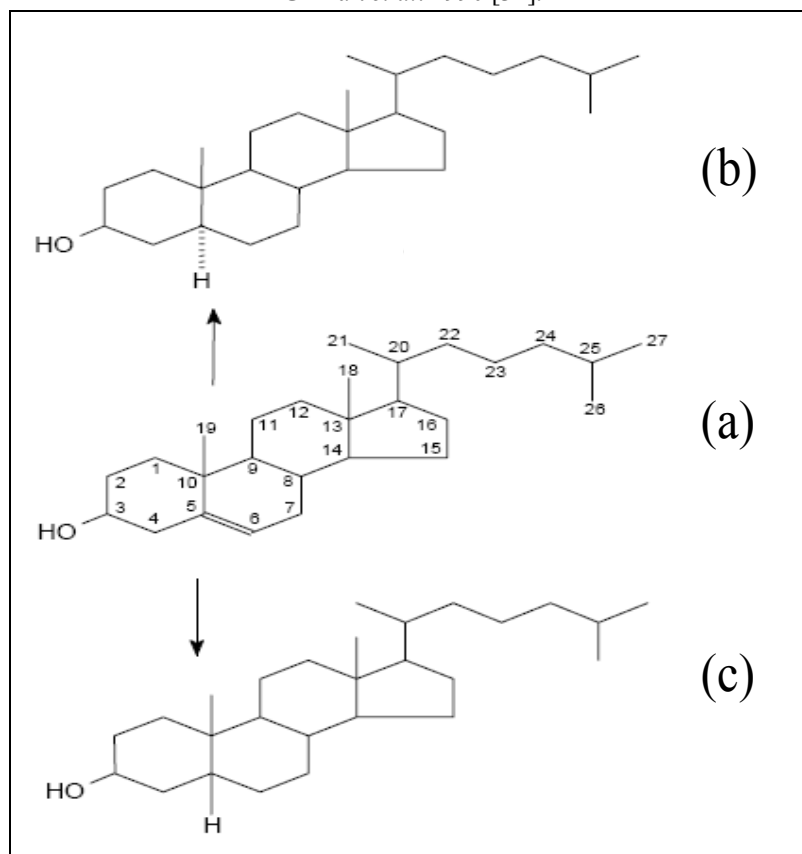
Nome Comum	Fórmula molecular	Massa molecular (g/mol)
Colesterol	$C_{27}H_{46}O$	386,35
Coprostanol	$C_{27}H_{48}O$	388,37
Colestanol	$C_{27}H_{48}O$	388,37
Estigmasterol	$C_{29}H_{48}O$	412,37
β -sitosterol	$C_{29}H_{50}O$	414,39

A seguir, abreviações $n\Delta^{a,b}$ representam: n = número de carbonos; a,b = posição(ões) da(s) ligação(ões) dupla(s).

O colesterol (3β -colest-5-en-3-ol, $27\Delta^5$) é uma molécula anfifílica, ou seja, constituída por um grupo polar (região hidrofílica, hidroxila em C-3), e um grupo apolar (região hidrofóbica, quatro anéis no núcleo esteroide somados a uma cadeia alifática lateral em C-17) (Figura 2.1a). É um lipídio essencial para todas as células de mamíferos, sendo o cérebro o órgão do corpo mais rico neste composto. Nos seres humanos, é obtido a partir de duas fontes, nutricionais ou sintetizadas por células, particularmente os hepatócitos [28]. Ele é comumente atribuído à origem a partir do zooplâncton, embora as

influências a partir do fitoplâncton sejam reconhecidas [29,30]. No entanto, este composto pode ser sintetizado a partir da dealquilação de fitoesteróis C_{28} e C_{29} promovida por espécies do zooplâncton. Por outro lado, invertebrados aquáticos presentes em estuários, como ostras, podem converter colesterol de fitoesteróis [31].

Figura 2.1. Transformação do (a) colesterol em (b) colestanol e (c) coprostanol. Fonte: adaptado de Grimalt *et al.* 1990 [32].



O colestanol ($3\beta,5\alpha$ -colestan-3-ol, $27\Delta^0$) é um esterol não insaturado (estanol) indicador de fonte biogênica (comumente encontrado em algas), sendo derivado, por redução microbiana, do colesterol [29,33,34] (Figura 2.1b). Ele pode ser sintetizado a partir do zooplâncton, bem como de forma diagenética a partir do coprostanol presente em sedimentos contaminados por esgoto. O colestanol é o epímero do coprostanol.

O coprostanol ($3\beta,5\beta$ -colestan-3-ol, $27\Delta^0$) é um esterol considerado fecal, formado a partir da redução bacteriana, ou seja, hidrogenação do colesterol promovida no sistema digestivo dos mamíferos (Figura 2.1c). Por compreender cerca de 40% a 60% do total de esteróis em fezes humanas, é um dos compostos mais utilizados como

marcador de poluição fecal, sendo relativamente estável sob condições anaeróbicas [5,12,34,35]. No entanto, pequenas quantidades de coprostanol são produzidas *in situ* em sedimentos anóxicos [12,32]. Colesterol e colestanol são predominantemente os principais esteróis nos sistemas marinhos naturais devido à sua distribuição ubíqua no zooplâncton e no fitoplâncton [35].

O estigmasterol (3 β ,22E-stigmasta-5,22-dien-3-ol, 29 $\Delta^{5,22E}$) e o β -sitosterol (24-eticolest-5-en-3 β -ol, 29 Δ^5) são comumente conhecidos como marcadores de entrada de algas, dinoflagelados, diatomáceas, bactérias e plantas vasculares em sistemas aquáticos [33,37-38]. Portanto, os esteróis podem ser caracterizados como marcadores presentes na fração polar de extratos lipídicos de sedimentos marinhos e estão diretamente relacionados à produção primária [39]. Estes, quando adsorvidos nos sedimentos, resistem à degradação e podem ser utilizados para caracterizar a MO em sistemas estuarinos [6,8,19-22,36,40].

2.2.2 Esteróis em ambientes aquáticos

A crescente poluição ameaça a ecologia estuarina, especialmente perto de centros urbanos, onde há uma má gestão de múltiplos impactos. Em contraste com a baixa qualidade ambiental, os estuários se tornaram áreas prioritárias para conservação e para serem manejadas como reservas marinhas [7]. No entanto, no Brasil a gestão ambiental na conservação de ambientes aquáticos como um todo não é eficiente e muitas vezes na prática é inexistente. Vários trabalhos relacionam os sedimentos superficiais em áreas estuarinas à presença de esteróis, tentando diagnosticar o quanto a presença antropogênica pode afetar estes ambientes, no entanto, não esquecendo de apresentar também a presença de esteróis biogênicos [3,7,23,26,41].

Foram realizadas análises dos esteróis coprostanol, epicoprostanol, colesterol, colestanol, estigmasterol e sitosterol em sedimentos superficiais coletados em 9 estações na bacia do rio Sergipe em dois períodos denominados chuvoso (julho/2010) e seco (março/2011) [26]. Três dos pontos (P1, P2 e P3) coletados estão localizados no sistema estuarino Sergipe-Poxim, sendo semelhantes as estações S9, S6 e S4, respectivamente. As outras amostras, 5 delas, foram coletadas no estuário do rio Sergipe e uma no rio do Sal. A concentração total de esteróis variou entre 2.430 a 21.290 ng g⁻¹ (período chuvoso) e entre 2.960 a 22.850 ng g⁻¹ (período seco), e pode-se observar as contribuições de fontes biogênicas derivadas de vegetais superiores, principalmente β -sitosterol e estigmasterol.

No entanto, fonte de esgoto doméstico também foi observada tanto pela presença de altas concentrações de coprostanol, quanto pelas razões diagnósticas. Alguns destes resultados individuais serão utilizados na comparação com os resultados deste estudo.

A presença dos esteróis coprostanol, epicoprostanol, colestanol, colesterol, estigmasterol, β -sitosterol e estigmastanol foi determinada em sedimentos coletados no estuário dos rios Piauí-Real, Sergipe [41]. O principal esterol encontrado nos sedimentos superficiais foi o estigmastanol com 19 a 69% do total de esteróis. Este esterol em altas concentrações, em relação a outros esteróis, pode indicar material fecal de animais herbívoros e ruminantes, como vacas e ovelhas, uma vez que o estigmastanol é derivado da redução microbiana intestinal do β -sitosterol, marcador derivado de plantas, que representou cerca de 20 a 65%, seguido de coprostanol com 7 a 26% do total de esteróis. Os outros esteróis quantificados, como colesterol e estigmasterol, estavam presentes em concentrações relativamente baixas. Epicoprostanol foi detectado abaixo do limite de quantificação.

No sul do Brasil, foi determinada a distribuição de esteróis em sedimentos de duas regiões distintas e distantes 50 km uma da outra, localizadas no estado do Espírito Santo: (1) a Baía Vitória (BV), um estuário metropolitano que recebe cerca de 16.000 m³/dia de efluentes domésticos e industriais (não tratados) de vários afluentes, mas que tem importante relevância econômica e turística para a região; e (2) o estuário Piraquê-Açu-Mirim (EPAM), uma área bem preservada com planícies de maré e extensas florestas de mangue, gerenciado como uma unidade de conservação com uso de seus recursos naturais por comunidades tradicionais locais [7]. Trinta amostras (19 amostras na BV e 11 no EPAM) de sedimentos superficiais foram coletadas em novembro de 2014. Foram analisados os esteróis coprostanol, epicoprostanol, colestanol, colesterol, brassicasterol, campesterol, estigmasterol, sitosterol, sitostenol e dinosterol. Esteróis fecais foram detectados em todas as amostras. O estigmasterol representou cerca de 34% e 43% do total de esteróis na BV e EPAM, respectivamente. O sitosterol contribuiu com 30% do total de esteróis no EPAM, enquanto no BV os esteróis fecais foram 20% de todos os esteróis. O EPAM não apresentou evidência de contaminação fecal na região Sul da coleta. Já na região Norte foram diagnosticadas baixas concentrações de coprostanol. Os níveis de epicoprostanol no EPAM foram próximos do limite de detecção (LD), variando de $< 0,01$ a $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$. Esteróis fecais foram fortemente concentrados perto de afluentes ligados a BV, se distribuindo para áreas próximas e para o estuário externo até a dispersão

ao longo da zona costeira. Pelo contrário, o EPAM pode ser considerado um estuário pristino.

A análise do esterol fecal coprostanol e 15 esteróis biogênicos em sedimentos superficiais foi realizada em um estuário subtropical localizado no sistema estuarino Paranaguá, Paraná [3]. Esta área compreende aproximadamente 46 km de comprimento, 10 km de largura máxima e 330 km² de área de águas superficiais. O mangue é a vegetação principal nas margens da baía. Efluentes são introduzidos neste estuário, principalmente pelos rios Anhaia, Itiberé e Correias, que recebem a maior parte do esgoto produzido na cidade de Paranaguá. Foram coletadas 14 amostras de sedimentos superficiais, sendo observado que em direção à entrada do estuário, a contribuição dos esteróis marinhos, terrestres e diagenéticos foi equivalente em média ($32,1\% \pm 10,7$, $34,1\% \pm 7,8$ e $32,2 \pm 10,2\%$ do total de esteróis, respectivamente), com tendência de aumento da contribuição dos esteróis marinhos e diminuição da contribuição dos esteróis terrestres, variando de 0,5 a 50,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ (sedimento seco), com as maiores concentrações em locais das zonas fluvial e mista. As concentrações de coprostanol variaram de $< \text{LD}$ a 2,67 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média de $1,40 \pm 0,92 \mu\text{g g}^{-1}$). Quatro das estações de coleta apresentaram concentrações de coprostanol próximas ou superiores aos limites de contaminação de esgoto ($> 0,50 \mu\text{g g}^{-1}$, altamente contaminado) indicando que as zonas fluviais e mista estão sujeitas à influência do esgoto.

Foram também determinados esteróis em amostras de sedimentos superficiais e material particulado suspenso (MPS) coletados a partir do estuário subtropical do rio Pearl, China [23]. Nove esteróis foram encontrados em ambas as matrizes, incluindo esteróis C₂₇ (colesterol e colestanol), C₂₈ (24-dimetil-colesterol, 24-dimetil-5-colesterol, campesterol e campestanol) e C₂₉ (estigmasterol, sitosterol e sitostanol). As concentrações totais dos esteróis nas amostras de MPS e sedimento foram de 0,23 a 4,98 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 1,64 a 15,67 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, sendo colesterol, 24-dimetil-colesterol, campesterol, stigmasterol e sitosterol os principais compostos presentes nos sedimentos e os esteróis C₂₇ no MPS. Para o MPS, os esteróis C₂₉ foram diagnosticados como provenientes de fontes terrígenas de plantas superiores, enquanto que os esteróis C₂₇ apresentaram contribuição a partir de animais zooplancônicos e bentônicos. Para os sedimentos, foram observadas fontes biogênicas de fitoplâncton para C₂₈ e plantas terrestres superiores para C₂₉. No entanto, para justificar as contribuições, os autores consideraram que os esteróis C₂₉, advindos somente de plantas superiores terrígenas, podem ser considerados assim, quando as concentrações destes foram menores ou

similares às concentrações dos esteróis C₂₈; caso contrário, os esteróis C₂₉ podem ser provenientes de plantas superiores terrígenas e microalgas aquáticas. Usando este método descrito acima, eles puderam deduzir, baseados na proporção entre esteróis C₂₈ e C₂₉, a contribuição do fitoplâncton a partir dos esteróis C₂₉, ou seja, quando as concentrações de esteróis C₂₉ foram maiores que as concentrações dos esteróis C₂₈. Além disso, os resultados apresentaram uma correlação de Pearson positiva ($r = 0,36$, $p < 0,05$) entre as concentrações dos esteróis C₂₈ e da clorofila A, indicando que estes esteróis foram derivados principalmente do fitoplâncton.

2.2.3 Fontes de esteróis no ambiente

As análises de marcadores moleculares esteroidais podem ser suficientes para avaliar se o sistema estuarino está contaminado por esgoto doméstico fecal. Todavia, as razões diagnósticas podem prever também as fontes destes compostos: fecais ou biogênicas [38,42].

O diagnóstico fecal no meio ambiente segue alguns parâmetros importantes, dentre eles: (1) observação visual do despejo de esgoto no sistema aquático; (2) análise microbiológica de coliformes termotolerantes; (3) a detecção e concentração absoluta do coprostanol, bem como outros esteróis fecais (ex. epicoprostanol); e (4) as razões entre esteróis. Destas, as razões matemáticas têm sido rotineiramente usadas para analisar a contribuição de diferentes fontes (antropogênicas ou biogênicas) de matéria orgânica e processos de degradação.

Sendo assim, três índices baseados nas concentrações de coprostanol em amostras de sedimento sugerem indicativo ou não de contaminação por esgoto fecal: (1) concentrações abaixo de 10 ng g⁻¹ provêm de sedimentos costeiros naturais [43]; (2) concentrações acima de 100 ng g⁻¹ indica contaminação por esgoto fecal [32]; e (3) concentrações acima de 500 ng g⁻¹ representam uma contaminação por esgoto fecal “significativa” [44].

Resultados da análise do coprostanol em sedimentos superficiais do estuário do rio Itajaí-Açu, Santa Catarina, foram apresentados [22]. Nestes, 42% das estações apresentaram concentrações acima de 500 ng g⁻¹, consideradas como altamente contaminadas. No entanto, a presença de coprostanol em compartimentos ambientais e suas concentrações absolutas não são suficientes para uma análise concreta de contaminação por esgoto [7,32]. Sendo assim, não há consenso em relação ao nível de

coprostanol em sedimentos que é indicativo de contaminação ambiental por esgoto [45]. Todavia, contrastes em termos das razões entre os isômeros 5β e 5α estanol devem ser observados [32].

Em termos de estabilidade, 5α é termodinamicamente mais estável que seus 5β epímeros. Consequentemente, os processos de redução dos esteróis nos sedimentos dão origem a misturas de estanóis (esteróis insaturados), nos quais predominam os isômeros 5α . Neste contexto, experimentos realizados em laboratório diagnosticaram, através do crescimento de comunidades microbianas em meio anaeróbico sedimentar e contendo colesterol radiomarcado (única fonte de carbono e energia), a transformação deste colesterol em concentrações similares tanto de 5β quanto de 5α estanol. Em contraste, os 5β estanóis foram observados como sendo preferencialmente produzidos em experimentos de incubação onde o colesterol radiomarcado foi introduzido em um lodo de esgoto. Portanto, as razões envolvendo 5β e 5α estanóis, principalmente a razão $5\beta/(5\beta + 5\alpha)$ são muito importantes para elucidar as fontes de esteróis no ambiente [32]. Neste sentido, as razões entre os esteróis coprostanol e colestanol são comumente utilizadas para analisar a presença ou não de poluição fecal humana (Tabela 2.2).

Tabela 2.2. Razões diagnósticas dos esteróis coprostanol, colestanol e/ou colesterol como indicativo de fontes biogênicas ou de esgoto fecal.

Razão	Fontes dos esteróis			Referência
	Biogênica	Incerta	Esgoto fecal	
coprostanol/(colestanol + coprostanol)	< 0,3	0,3–0,7	> 0,7	[12,32]
coprostanol/colestanol	< 0,3	0,3–0,5	> 0,5	[8,48]
coprostanol/colesterol	< 1,0	-	> 1,0	[32]
	< 0,5	-	> 0,5	[47]
	< 0,2	-	> 0,2	[49]

As razões coprostanol/(colestanol + coprostanol) > 0,7 e coprostanol/colestanol > 0,5 representam indicativo de fonte de esgoto fecal. Contrariamente, quando ambas as razões são < 0,3 apresentam-se como indicativo de fontes biogênicas. No entanto, valores destas razões entre 0,3–0,7 e 0,3–0,5, respectivamente, sugerem uma contaminação por esgoto fecal incerta, combinando entradas naturais e antropogênicas [5,8,12,32,35,46–48]. Outra importante razão diagnóstica a ser considerada é coprostanol/colesterol, uma

das mais utilizadas no diagnóstico de poluição fecal [32]. Ela indica que se o coprostanol detectado no ambiente estiver em concentrações maiores que o colesterol (coprostanol/colesterol $> 1,0$), é provável que este primeiro tenha entrado no ambiente de forma antropogênica.

Em contraste, se coprostanol/colesterol for menor que 1,0, o coprostanol pode estar sendo sintetizado no ambiente de forma biogênica, a partir do colesterol. Para esta mesma razão, consideraram-se valores menores que 0,5 como fontes biogênicas e, maiores que 0,5 como fonte de esgoto fecal, ampliando assim a possibilidade de detecção da possível fonte [47]. Contudo, valores de coprostanol/colesterol $> 0,2$ já podem ser consideradas áreas contaminadas por esgoto, sendo que se esta mesma razão for maior que 1,0 a área é considerada altamente contaminada [49].

Em ambientes redutores anaeróbios, as bactérias no meio ambiente podem converter o colesterol em colestanol [21]. Sendo assim, a razão colestanol/colesterol [50] pode avaliar o grau de eficiência na biohidrogenação dos esteróis, nas quais o predomínio de compostos saturados (estanóis) indica a degradação de homólogos insaturados (esteróis) a partir dos microorganismos [21,22,29,39,46]. Valores baixos e próximos de 0,3 para essa razão denotam que houve degradação de esteróis alóctones, enquanto valores acima de 0,6 indicam a produção biogênica de colesterol.

2.2.4 Técnica empregada na análise de esteróis

Vários trabalhos voltados à análise de marcadores geoquímicos em amostras ambientais utilizam a análise cromatográfica. A cromatografia em fase gasosa é um método físico de separação diferencial de componentes de uma amostra que se distribuem entre duas fases: estacionária (sólida, líquida ou líquida suportada num sólido) e móvel (gás inerte) [51,52]. Esta técnica analítica pode ser combinada com diferentes sistemas de detecção ou instrumentos auxiliares como a espectrometria de massas (MS), e analisar uma série de compostos orgânicos.

A cromatografia em fase gasosa hifenada a espectrometria de massas (GC-MS) traz diversas vantagens como: separação e informação estrutural molecular em uma única análise [52]. Desde que foi desenvolvida, a espectrometria de massas serve para identificar substâncias através do espectro de massas do composto, o que facilita a identificação de compostos em misturas complexas separadas pela cromatografia. Várias

são as configurações comercializadas para um sistema de espectrometria de massas e, entre elas, o analisador de massas mono quadrupolo (GC-MS) [53,54].

A análise no modo de varredura completo (SCAN) é utilizada principalmente para a identificação das moléculas presentes na amostra. O espectro de massas do composto é produzido a partir de uma fonte de ionização, que pode ser *hard* (forte ionização, geralmente > 70 eV) ou *soft* (leve ionização, geralmente < 5 eV) [55]. Na primeira (utilizada neste trabalho), as moléculas da amostra em fase vapor são bombardeadas por elétrons em alta energia (geralmente a 70 eV), no qual ejeta um elétron da molécula para produzir um cátion radical, conhecido como íon molecular. A quebra das ligações é extensiva, altamente reprodutível e característica de cada composto, sendo o processo de fragmentação “previsível” e é a fonte da elucidação estrutural da espectrometria de massas [55]. Então, o espectro produzido pode ser comparado a outros espectros armazenados na biblioteca do *software*.

Além do modo SCAN, o analisador de massas mono quadrupolo pode utilizar o modo de monitoramento de íons selecionados (SIM). Neste modo, os íons (m/z) são introduzidos no “túnel” quadrupolar, formado por quatro hastes paralelas entre si (2 positivas e 2 negativas) e, para uma dada combinação de uma corrente contínua (CC) e uma voltagem variável e aplicada em frequência apropriada, somente íons com certos valores de m/z possuem uma trajetória estável e, portanto, são hábeis para passar por todo o caminho até o fim do quadrupolo em direção ao detector. Assim, todos os íons com diferentes valores de m/z instáveis colidem com uma das hastes ou passam para fora do quadrupolo [55]. Consequentemente, pode-se utilizar a quantidade de íons (m/z) estáveis desejados para qualificar o pico, mas utiliza-se um íon (m/z), geralmente o pico base (íon de maior intensidade) para calcular a área e, consequentemente, fazer a quantificação.

2.3 OBJETIVOS

2.3.1 Objetivo Geral

- Diagnosticar a condição sanitária do sistema estuarino Sergipe-Poxim.

2.3.2 Objetivos Específicos

- Identificar áreas críticas de despejo de esgoto não tratado;
- Identificar as fontes dos compostos esteroidais no ambiente de estudo;
- Identificar o quanto o sistema é afetado por esgoto doméstico não tratado a partir do fenômeno da maré, bem como em períodos seco e chuvoso;
- Observar neste sistema a evolução da contaminação por esgoto no decorrer dos anos.

2.4 MATERIAIS E MÉTODOS

2.4.1 Reagentes e Soluções padrão

Colesterol (3β -colest-5-en-3-ol), coprostanol ($3\beta,5\beta$ -colest-3-ol) e estigmasterol ($3\beta,22E$)-stigmasta-5,22-dien-3-ol) foram adquiridos da Sigma Aldrich, Estados Unidos. O β -sitosterol (24-ethycholest-5-en- 3β -ol) foi obtido da Tokyo Chemical Industry, Japão. Androstanol (5α -androstan- 3β -ol - Sigma Aldrich, Estados Unidos) na concentração de 1000 ng mL^{-1} (em metanol) foi utilizado como padrão surrogate. 5α -colestano (Acros Organics, Estados Unidos), a uma concentração constante de 1000 ng mL^{-1} , foi usado como padrão interno. Diclorometano (Estados Unidos), n-hexano (Estados Unidos), metanol (Trinidad Tobago), tolueno (Estados Unidos), álcool isopropílico (Canada), acetato de etila (EUA) e éter etílico (México) foram adquiridos da Fisher Chemical. O ácido acético foi comprado na Acros Organics, EUA. O BSTFA (+ 1% TMCS) foi adquirido da Thermo Scientific, EUA. Utilizou-se sílica-gel (malha 230-400 mesh) adquirido da Silicycle (Canada) e amino-propilsilil (sílica gel com grupos amina – LC-NH₂) da Sigma-Aldrich (Estados Unidos). Soluções estoque contendo esteróis na concentração de $100 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ foram preparadas em metanol grau HPLC. Soluções padrão de trabalho foram preparadas a partir destas soluções e diluídas com tolueno antes da análise, sendo conservadas em refrigeração por até 15 dias. Areia do mar lavada foi adquirida da Fischer Chemical (Estados Unidos).

2.4.2 Condições cromatográficas

Para análise dos esteróis foi usado um cromatógrafo modelo Agilent 6890 GC acoplado com um espectrômetro de massas Agilent 5973N, equipado com injetor HP7683 e coluna capilar HP-5 (5% difenil 95% dimetilpolisiloxano; 30 m, 0,25 mm ID e 0,25 μm de espessura do filme; Agilent, EUA). Este equipamento pertence a instituição Brown University, Estados Unidos, e está alocado no departamento de Ciências da Terra, Ambiental e Planetária (*Department of Earth, Environmental, and Planetary Sciences*). O tempo de retenção e os íons selecionados (m/z) foram obtidos pela análise de uma solução padrão contendo os 5 esteróis de trabalho, o padrão interno e o surrogate, no modo de varredura total (70 eV). As condições cromatográficas foram ajustadas como segue: temperatura do injetor a 280°C , no modo splitless; temperatura da interface a 300

°C; temperatura da fonte de ionização a 280 °C e fluxo de gás de arraste (hélio, 99,999% de pureza) de 0,95 mL min⁻¹. A temperatura do forno iniciou a 40 °C (3,0 min), seguida por uma taxa de aquecimento de 25 °C min⁻¹ até 280 °C (2,0 min), 1 °C min⁻¹ até 300 °C (2,0 min). As análises foram realizadas no modo SIM usando um íon (m/z) de quantificação (Q1) e dois íons (m/z) de identificação (I1 e I2). O volume de injeção foi de 1,0 µL. Esta condição cromatográfica foi adaptada de Frena *et al.*, 2016c [22]. O *software* utilizado foi o *ChemStation* e a biblioteca a *Nist*.

2.4.3 Extração e Derivatização dos esteróis

O padrão surrogate Androstanol foi usado para o monitoramento da qualidade das extrações. As amostras de sedimento liofilizadas (10 g) foram extraídas utilizando um extrator de solvente acelerado (ASE200, Dionex) com mistura de diclorometano/metanol (9:1, v/v) a 120 °C e 1200 psi. Este equipamento pertence a instituição Brown University, Estados Unidos, e está alocado no departamento de Ciências da Terra, Ambiental e Planetária (*Department of Earth, Environmental, and Planetary Sciences*).

Os lípidios totais foram separados em frações neutra e ácida utilizando coluna de extração em fase sólida preenchida com (LC-NH₂) e eluição com (1) 4,0 mL de diclorometano/álcool isopropílico (2:1, v/v) para a coleta da fração neutra, seguido de (2) 4,0 mL de éter (Et₂O) com 4% de ácido acético (AcOH) para coleta da fração ácida. A fração neutra foi ainda separada em coluna de sílica-gel previamente limpa e eluída com 4 mL de *n*-hexano (para coletar os hidrocarbonetos alifáticos lineares); 4 mL de diclorometano (para coletar cetonas/ésteres/fração aromática) e 4 mL de acetato de etila/hexano (25:75) (para coletar a fração dos álcoois secundários: esteróis). O procedimento foi adaptado de Fang *et al.* (2006) [56]. Vale ressaltar que os brancos foram realizados com areia do mar lavada a partir do mesmo procedimento apresentado acima.

Os esteróis foram derivatizados em trimetilsilil éteres usando o procedimento a partir do estudo de Frena *et al.* (2016c) [22], no qual o extrato foi seco e neste foram adicionados 50 µL de BSTFA (+ 1% TMCS). Posteriormente, o frasco foi submetido a 60 °C por 1 hora. O extrato foi seco novamente e reconstituído em 1,0 mL de tolueno. Então, o padrão interno 5 α -colestano foi adicionado a uma concentração constante de 1000 ng mL⁻¹. Para as análises, foi usada curva analítica que variou de 100 a 50.000 ng mL⁻¹ (curva de calibração de 6 pontos). O limite de quantificação (LQ) e o limite de

detecção (LD) foram determinados usando parâmetros analíticos da curva, logo: $LOD = 3,3 \times (s/S)$ e $LOQ = 10 \times (s/S)$ (s = desvio padrão; S = inclinação). Os valores em nanograma encontrados foram divididos pela massa da amostra (10 g).

2.4.4 Limpeza de materiais e Descarte de resíduos

Os frascos de amostra foram calcinados a 550 °C por 12 horas e, logo após, pré-enxaguados por diclorometano ultrapuro antes de serem usados. As pipetas *Pasteur* (5” e 9”) foram postas em combustão a 500 °C por 12 horas antes de serem usadas. As células do ASE foram submersas em acetona (2x) e diclorometano/metanol (9:1, v/v) e mantidas em ultrassom por 30 min cada. As células permaneceram em estufa a 60 °C até utilização. Todos os resíduos, sólidos ou líquidos, gerados foram armazenados em recipientes devidamente identificados e adequados para cada tipo de resíduo, até coleta pelo sistema de segurança. Pipetas *Pasteur* e *vials* utilizados foram descartados no lixo apropriado.

2.4.5 Análises estatísticas

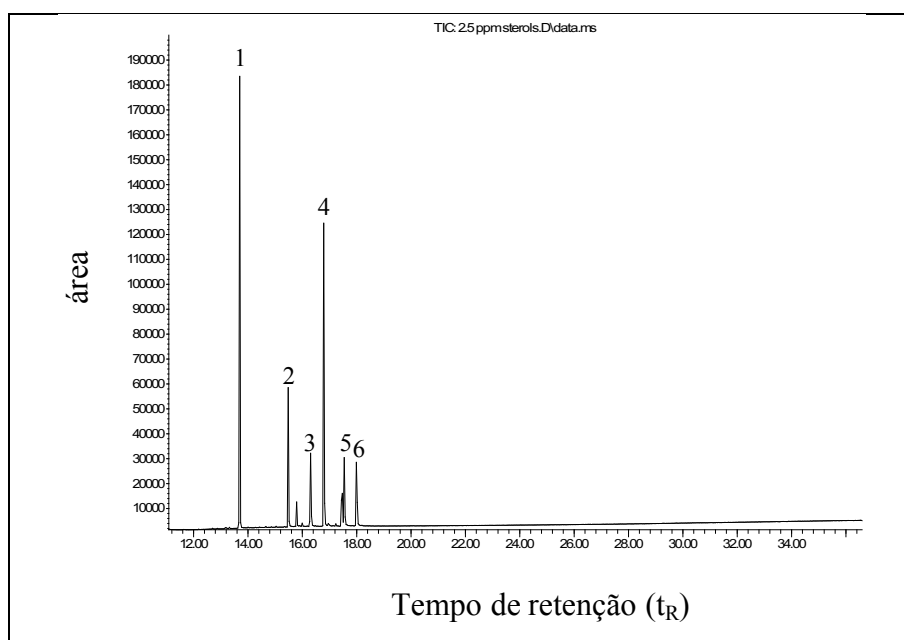
A distribuição dos esteróis nas estações de amostragem foi comparada a partir das duas coletas. Inferências da composição dos sedimentos e sazonalidade foram combinadas com base na Análise de Componentes Principais (PCA). Os coeficientes de correlação de Pearson (r) foram calculados para avaliar a relação entre o coprostanol e variáveis de sedimentos. As análises estatísticas foram realizadas com os softwares Statistica 7.0 e Excel 2016.

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.5.1 Adaptação das condições cromatográficas

Baseado nas condições cromatográficas do trabalho de Frena *et al.* (2016c) [22], na primeira etapa de adaptação das condições cromatográficas, foi obtido o cromatograma no modo de varredura total utilizando padrões em solução individual, nos quais pode-se adquirir os tempos de retenção de cada composto, separação de picos com boa resolução e os íons (m/z) adequados para a análise no modo SIM [22]. Assim, o pico base (íon de maior intensidade) foi selecionado como íon de quantificação (Q1) e dois íons (de melhor intensidade, abaixo de Q1) de identificação (I1 e I2). Para o padrão interno, um íon de quantificação e um íon de identificação foram utilizados (Tabela 2.3). Vale ressaltar que os íons apresentados são referentes aos compostos derivatizados em trimetilsilil éteres. Posteriormente, uma solução com todos os analitos em mistura (menos o coletanol) foi preparada e obteve-se o cromatograma padrão dos esteróis (Figura 2.2). O tempo de retenção do colestanol foi extraído diretamente dos cromatogramas das amostras, a partir da identificação dos correspondentes íons, biblioteca e comparação com outros trabalhos da literatura.

Figura 2.2. Cromatograma dos esteróis no modo SIM (2500 ng mL⁻¹).



1. Androstanol; 2. 5 α -Colestano; 3. Coprostanol; 4. Colesterol; 5. Estigmasterol; 6. β -sitosterol.

Tabela 2.3. Dados cromatográficos: t_R (tempo de retenção), Q1 (m/z de quantificação), I1 (m/z de qualificação 1) e I2 (m/z de qualificação 2).

Esterol	t_R (min)	Q1	I1	I2
Androstanol (S)*	13,7	333	258	243
5 α -Colestano (Pi)**	15,5	149	217	-
Coprostanol	16,3	215	370	355
Colesterol	16,8	129	329	368
Colestanol	17,2	215	355	445
Estigmasterol	17,5	129	255	394
β -sitosterol	18,0	129	357	396

*surrogate; **padrão interno

O método analítico utilizado para a obtenção da melhor qualidade experimental foi o de padronização interna. Este consiste na preparação das soluções padrão de concentrações conhecidas da substância de interesse, às quais se adiciona a mesma quantidade conhecida de um composto chamado padrão interno (pi). Após análise dessas soluções, foi construído um gráfico (curva analítica), relacionando a razão de áreas (área da substância/área do padrão interno) com a concentração variando de 100 a 50.000 ng mL⁻¹ da substância em 6 pontos da curva. A amostra também é analisada após a adição da mesma quantidade conhecida do padrão interno. Através da razão de áreas obtidas no cromatograma foi obtida a concentração da substância na amostra.

Assim, foram utilizados o 5 α -Colestano (padrão interno, pi) para a monitoramento das corridas cromatográficas e o padrão subrogado androstanol para o monitoramento da extração dos compostos [2,41]. Ou seja, o primeiro composto, em uma concentração fixa, foi adicionado após todo o procedimento de extração para assim manter, através da razão entre a área do pico do composto e do padrão interno, um padrão de correção entre as injeções, minimizando erros cromatográficos de análise. O segundo, é adicionado antes do procedimento de extração ser iniciado, e é submetido a todo o procedimento extrativo, sendo que no final deve-se obter recuperações (de 50–120% para amostras complexas) que possam avaliar que a extração foi bem-sucedida [57] (Souza *et al.*, 2013). O desvio padrão relativo (DPR%) para estas análises devem estar abaixo de 20% [58].

2.5.2 Concentração e Distribuição dos esteróis

A linearidade nas curvas analíticas apresentou coeficientes de correlação (r) superiores a 0,99 para todos os analitos (Tabela 2.4).

Tabela 2.4. Dados relativos as equações das curvas analíticas, linearidade, limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para 4 esteróis deste trabalho.

Esterol	Equação da curva	r	LD (ng g⁻¹)	LQ (ng g⁻¹)
Colesterol	$y = 0,0002x - 0,0943$	0,999	3,3	10,1
Coprostanol	$y = 0,0001x + 0,0251$	0,999	3,3	10,1
Estigmasterol	$y = 7E-05x + 0,0103$	0,998	3,2	9,6
β -sitosterol	$y = 4E-05x - 0,0068$	0,999	3,3	10,1

Vale ressaltar que o colestanol foi quantificado a partir da curva analítica do colesterol. Os brancos amostrais não apresentaram os compostos de estudo. A média da recuperação (REC%) e dos desvios padrão relativos (DPR%) para o androstanol foi de 53,3% e 16,2% ($n = 33$), respectivamente, sendo o intervalo de REC% de 41,6% a 91,5%.

Os cinco esteróis investigados foram encontrados em todos os locais de amostragem. As concentrações individuais dos esteróis nas amostras de sedimentos superficiais coletadas no sistema estuarino de Sergipe-Poxim são apresentadas na Tabela 5. Estas variaram no período seco de 135 ng g⁻¹ (S2_d) a 21.746 ng g⁻¹ (S15_d) e no período chuvoso, de 191 ng g⁻¹ (S2_r) a 144.748 ng g⁻¹ (S5_r). Estes resultados foram corroborados por maiores concentrações de esteróis no período chuvoso também identificadas em trabalho anterior [26].

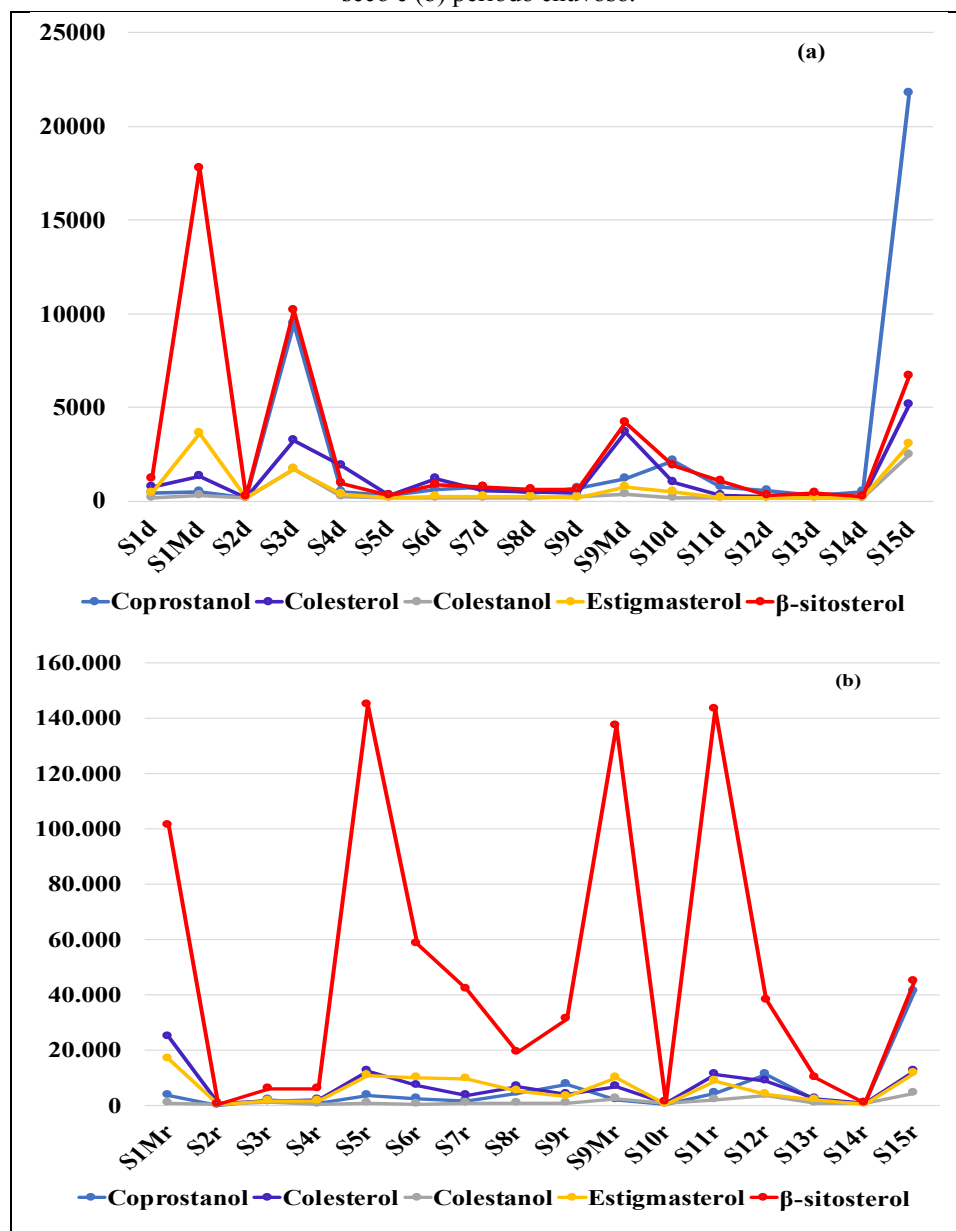
De maneira geral, observou-se um aumento significativo das concentrações dos esteróis entre os períodos, demonstrado pelo aumento da %MO em 11 das estações de coleta, como observado no capítulo 1 (ver tabela 1.3, pág. 31). Isto pode estar relacionado ao maior escoamento de esgoto ao sistema a partir da maior quantidade de chuvas no período de agosto, o que pode ter promovido a mobilização de uma maior quantidade de MO em direção ao sistema aquático. Esta MO pode ser tanto advinda de resíduos de esgoto quanto do manguezal em torno do sistema estuarino Sergipe-Poxim [49,59]. No entanto, foi comprovado que no Rio da Prata, o aumento do fluxo de esteróis durante períodos de maior quantidade de chuvas foi relacionado ao escoamento de efluentes e descargas de córregos no sistema aquático [8].

Tabela 2.5. Concentração (ng g⁻¹) individual dos esteróis nas amostras de sedimento superficial coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim, nos períodos seco e chuvoso.

Período	Estação	Coprostanol	Colesterol	Colestanol	Estigmasterol	β-sitosterol
Seco _d	S1 _d	399	741	160	390	1.174
	S1M _d	486	1.310	290	3.578	17.753
	S2 _d	160	173	159	135	194
	S3 _d	9.493	3.238	1.700	1.714	10.198
	S4 _d	470	1.902	201	336	924
	S5 _d	264	297	166	159	286
	S6 _d	631	1.193	145	253	872
	S7 _d	760	536	156	212	706
	S8 _d	401	484	188	201	631
	S9 _d	665	397	214	192	615
	S9M _d	1.171	3.660	365	705	4.174
	S10 _d	2.161	987	171	450	1.896
	S11 _d	724	279	171	185	1.034
	S12 _d	556	230	190	177	273
	S13 _d	300	262	190	158	416
	S14 _d	512	179	193	150	230
	S15 _d	21.746	5.136	2.438	3.007	6.671
Chuvoso _r	S1M _r	3.824	24.885	1.155	16.961	101.161
	S2 _r	191	926	696	439	658
	S3 _r	2.239	1.922	1.419	1.807	6.131
	S4 _r	1.148	2.180	770	1.956	6.283
	S5 _r	3.873	12.659	1.024	10.876	144.748
	S6 _r	2.745	7.436	751	10.343	58.568
	S7 _r	1.944	3.924	1.174	9.811	42.262
	S8 _r	4.489	6.856	1.084	5.495	19.545
	S9 _r	7.641	4.104	961	3.559	31.465
	S9M _r	2.274	6.917	2.444	10.063	137.323
	S10 _r	738	1.017	925	418	1.186
	S11 _r	4.675	11.391	2.066	8.772	143.393
	S12 _r	11.378	9.072	3.884	4.192	38.369
	S13 _r	2.281	2.438	935	2.331	10.256
	S14 _r	1.051	1.114	1.009	601	1.159
	S15 _r	41.151	12.701	4.659	11.696	44.749

A variação nas concentrações dos esteróis entre as estações de coleta e por período podem ser observadas na Figura 2.3.

Figura 2.3. Variação nas concentrações dos esteróis entre as estações de coleta e por período: (a) período seco e (b) período chuvoso.



As variações mais significativas das concentrações no decorrer do curso do sistema estuarino foram observadas a partir do β -sitosterol (Figura 2.3). A distribuição foi predominantemente dominada pelo β -sitosterol em ambos períodos, correspondendo a 37,2% (período seco) e 70,8% (período chuvoso) do total de esteróis. O sitosterol é

geralmente relacionado à MO produzida pelas plantas superiores (plantas vasculares epicuticulares), embora as algas também possam produzir este composto. Ele, assim como o estigmasterol [9,3% (período seco) e 8,9% (período chuvoso)], geralmente se originaram de matéria orgânica terrígena ou fitoplancônica [2,37,60]. Então, presença de esteróis vegetais, como β -sitosterol e estigmasterol, em amostras de sedimentos, pode estar associada à entrada de matéria orgânica terrestre [13].

Quando se compara estes resultados com os de Santos (2012) [26], para os três pontos localizados na região estuarina Sergipe-Poxim, percebe-se a mesma predominância do β -sitosterol, bem como altas concentrações do estigmasterol. O autor relatou que no período chuvoso, o β -sitosterol foi o de maior abundância e os três primeiros pontos (P1, P2 e P3) apresentaram, respectivamente, 5.790, 6.869 e 1.930 ng g⁻¹; e de estigmasterol, 710, 680 e 330 ng g⁻¹. No período seco, as concentrações de β -sitosterol foram 1.540, 3.610 e 2.790 ng g⁻¹, enquanto que para o estigmasterol foram: 310, 680 e 460 ng g⁻¹. Os níveis destes dois compostos podem ser considerados semelhantes aos deste trabalho.

A vegetação de mangue foi a principal fonte de fitoesteróis (estigmasterol e β -sitosterol) da MO sedimentada e determinada em amostras coletadas no complexo de manguezais Pichavaram, sudeste da Índia [61]. Além disso, a presença de manguezais foi também relacionada a maior abundância de β -sitosterol em torno do estuário dos rios Piauí-Real, Sergipe [41]. Portanto, pode-se relacionar a predominância do β -sitosterol, bem como a presença de estigmasterol, à presença da floresta de mangue nos arredores do sistema estuarino Sergipe-Poxim. Além disso, observa-se que entre as estações, algumas das amostras apresentaram elevadas concentrações de β -sitosterol, algumas destas coletadas no manguezal (S1M e S9M).

No entanto, existe também a possível contribuição por esgoto doméstico [41,13]. Neste sentido, estudos demonstram que a dieta ocidental contém aproximadamente 300 mg dia⁻¹ de esteróis vegetais e a grande maioria destes (não absorvidos pelo sistema fisiológico) é removida do corpo nas fezes [28]. Além disso, devido à presença de β -sitosterol na composição dos óleos vegetais utilizados para cozinhar, este esterol pode estar presente nas descargas domésticas de esgoto [8,62]. Por isso, não se pode descartar a hipótese que estes esteróis sejam advindos do esgoto doméstico.

A concentração de colesterol variou de 173 ng g⁻¹ (S2d) a 5.136 ng g⁻¹ (S15d) (período seco) e 926 ng g⁻¹ (S2r) a 24.885 ng g⁻¹ (S1Mr) (período chuvoso). Este pode se originar de fontes biogênicas e/ou antropogênicas, sendo comumente atribuído à origem

zooplanctônica, embora influências do fitoplâncton sejam reconhecidas [2,13,29,30]. Vale ressaltar que o colesterol não é um indicador de poluição fecal, pois no ambiente é preferencialmente reduzido a colestanol (5 α -colestano-3 β -ol) [12,32].

O colestanol é um esterol geralmente associado a ambientes não contaminados [13]. Assim, as concentrações de colestanol variaram de 145 ng g⁻¹ (S6_d) a 2.438 ng g⁻¹ (S15_d) (período seco) e 696 ng g⁻¹ (S2_r) a 4.659 ng g⁻¹ (S15_r) (período chuvoso). Consequentemente, a possibilidade do colestanol ter sido derivado do colesterol reduzido os torna ótimos indicadores das suas fontes, principalmente através das razões diagnósticas, que podem identificar se o ambiente é ou não contaminado por esgoto sem tratamento. Portanto, a grande diferença de concentração entre colesterol e colestanol pode ser indicativo de fontes distintas destes compostos [29].

Em contraste, Santos (2012) [26] apresentou concentrações semelhantes entre colesterol e colestanol em ambos os períodos de coleta. Como supracitado, nos três pontos semelhantes aos pontos aqui denominados como S4, S3 e S1; no período chuvoso as concentrações de colesterol e colestanol foram 1.310 (P1), 2.460 (P2) e 500 (P3) ng g⁻¹ e 1.390 (P1), 1.300 (P2) e 240 (P3) ng g⁻¹, respectivamente, enquanto que no período seco foram, 370, 1.640 e 340 ng g⁻¹ e 330, 1.920 e 470 ng g⁻¹. Segundo o autor, os resultados obtidos indicaram uma mesma fonte para ambos os compostos, ou seja, fontes biogênicas e origem terrestre.

O coprostanol foi detectado em todas as amostras de sedimento superficiais analisadas, em concentrações variando de 160 ng g⁻¹ (S2_d) a 21.746 ng g⁻¹ (S15_d) (período seco) e 191 ng g⁻¹ (S2_r) a 41.151 ng g⁻¹ (S15_r) (período chuvoso). Neste sentido, houve um aumento de 2 vezes entre o período seco e o período chuvoso, sendo que 14 estações apresentaram esse aumento, com exceção de S3 e S10. Vale lembrar que as pequenas concentrações de coprostanol não podem ser inequivocamente atribuídas à poluição do esgoto, uma vez que pequenas quantidades relativas deste podem ser formadas pela hidrogenação *in situ* do colesterol em sedimentos não contaminados por poluição fecal [8].

No entanto, todas as amostras de sedimentos apresentaram concentração de coprostanol superiores a 100 ng g⁻¹, com 58,8% (período seco) e 93,7% (período chuvoso) em concentrações acima de 500 ng g⁻¹, sendo que no período chuvoso, 68,7% dos níveis foram maiores que 2.000 ng g⁻¹. Como supracitado e considerando os valores de referência utilizados em outros estudos [32,43,44], as amostras de sedimento coletadas

no sistema estuarino de Sergipe-Poxim mostraram evidências de severa contaminação por esgoto fecal.

As amostras S1_d e S1M_d apresentaram concentrações semelhantes de coprostanol no período seco, enquanto que no período chuvoso, a amostra S1M_r foi considerada uma poluição fecal “significativa”, apresentando uma concentração crescente de aproximadamente 8 vezes. Estas amostras foram coletadas próximas ao canal “Avenida Anízio Azevedo”, anteriormente chamado de rio Tramandaí Pequeno, que historicamente foi transformado no maior canal de drenagem de águas residuárias da cidade. Este canal despeja incalculáveis volumes de esgoto diariamente na foz do sistema estuarino Sergipe-Poxim.

A estação S2 apresentou os menores níveis de coprostanol entre todas as estações, 160 e 173 ng g⁻¹, períodos seco e chuvoso, respectivamente. No entanto, estes níveis ainda estão acima de 100 ng g⁻¹, indicativo de contaminação por esgoto fecal. Como já observado, provavelmente, as altas porcentagens de areia, bem como a maior intensidade das marés nesta região de foz do sistema estuarino, podem ter reduzido os níveis de esteróis em relação aos quantificados no decorrer do curso do sistema. Outro fato a ser mencionado é a constante movimentação do sedimento promovida por máquinas na abertura do canal de escoamento de esgoto (ver Figura 1.7f, Capítulo 1, pág. 25).

A estação S3 (precisamente a amostra S3_d), localizada na foz do antigo rio Tramandaí, apresentou uma das maiores concentrações de coprostanol nas amostras de sedimento. Este resultado demonstra que o antigo pequeno rio foi transformado em canal de drenagem de esgoto sem tratamento, recebendo despejos de resíduos de esgoto de edifícios residenciais localizados em todo o curso do canal, bem como shopping, centros administrativos e supermercados, dentre outros. Já as estações S4, S5, S6, S7 e S8 apresentaram uma diferença significativa nas concentrações de coprostanol entre os períodos, variando de 264 a 760 ng g⁻¹ (período seco) e de 1.148 a 4.489 ng g⁻¹ (período chuvoso). Estas, recebem águas residuárias sem tratamento de várias regiões, sendo as mais importantes advindas do: (1) rio Poxim; (2) maré de Apicum; (3) rio Sergipe (ver Figura 1.8, Capítulo 1, pág. 27), ou seja, por ser uma região de transição, é provável que o esgoto doméstico de várias regiões se acumule nestes pontos.

As estações S9, S9M, S11, S12, S13 e S14 (localizadas no estuário do Rio Poxim) seguiram a mesma tendência de aumento nos níveis de coprostanol do período

seco para o período chuvoso. As amostras S9 e S9M estão localizadas próximas ao Parque dos Cajueiros.

Destes, a estação S12_r apresentou o nível mais alto de coprostanol, provavelmente por estar perto de um restaurante muito movimentado localizado no bairro Inácio Barbosa, sugerindo uma fonte local. Em contraste, a estação S10 diminuiu entre os períodos, porém, ainda preservando valores de concentração superiores a 500 ng g⁻¹, indicando uma contaminação por esgoto fecal “significativa”. Ao redor da estação S10 também se observa a existência de dois grandes restaurantes nas redondezas.

No entanto, o nível mais elevado de coprostanol foi encontrado no local de amostragem S15 (abaixo da ponte Gilberto Vilanova de Carvalho) em ambas as campanhas, que aumentaram aproximadamente 2x do período seco para o período chuvoso. Foram observadas linhas de esgoto sem tratamento próximo a esta estação (ver Figura 1.5, Capítulo 1, pág. 22), o que explica as altas concentrações (21.746 e 41.151 ng g⁻¹, período seco e chuvoso, respectivamente). Este pode ser considerado o ponto mais crítico de descarga de esgoto, sendo necessário o controle e manejo desta área para reduzir o impacto antropogênico, pois é uma fonte local que provavelmente aumenta a entrada de esgoto em todo o sistema estuarino de Sergipe-Poxim. Vale ressaltar que a combinação entre período chuvoso e maré secante, contribui para que parte do esgoto despejado na estação S15 seja transportado em direção à foz do estuário, se distribuindo pelas estações de coleta. No entanto, fontes de esgoto difusas são observadas, sugerindo fontes locais.

Todas as amostras de sedimentos apresentaram concentração de coprostanol muito altas, e podem ser consideradas evidências de contaminação severa por esgoto. Isso pode ter um efeito importante na ecologia de todas as espécies aquáticas da região, alterando a química do sedimento onde eles vivem, aumentando e muito a atividade bacteriana [31,60]. Assim, todo o sistema necessita de gestão governamental para impedir que esgoto sem tratamento seja despejado no sistema.

2.5.3 Análises estatísticas

Para melhor entender a relação entre as altas concentrações de coprostanol e os parâmetros de massa apresentados no capítulo 1, uma matriz de correlação foi obtida para investigar a relação entre os parâmetros coprostanol *versus* %lama ou %MO nos períodos seco (n = 16) e chuvoso (n = 16) (Tabela 2.6). De acordo com os resultados da correlação entre os parâmetros, o teste de correlação de Pearson mostrou que, para o período seco,

as variáveis são significativamente correlacionadas, variando de forte ($r = 0,76$, $p < 0,05$) a muito forte ($r = 0,93$, $p < 0,05$). O coprostanol é muito pouco solúvel em água e, portanto, é adsorvido e transportado principalmente por partículas finas suspensas, acumulando-se eventualmente em sedimentos com altos níveis de carbono orgânico total (%COT) [43]. Além disso, a correlação significativa entre as concentrações de coprostanol e a matéria orgânica indica histórico da entrada de esgoto na área.

Em outros trabalhos, o acúmulo de esteróis nos sedimentos do sistema estuarino de Paranaguá (Sul do Brasil) foi relacionado a uma forte correlação ($r = 0,80$, $p < 0,01$) com a %COT [3]. Esta mesma conclusão ($r = 0,90$, $p < 0,05$) foi observada entre os níveis de coprostanol e %MO em sedimentos superficiais coletados no estuário do Piauí-Real, Sergipe [41]. Estes resultados corroboram os encontrados neste estudo e levam a entender que no período seco a maior %MO foi relacionada com maiores concentrações de coprostanol.

Tabela 2.6. Coeficientes de correlação de Pearson (matriz de correlação) para as concentrações de coprostanol *versus* %lama e %MO no período seco_d ($n = 16$) e no período chuvoso_r ($n = 16$).

Composto	Parâmetros	
	%MO _d	%lama _d
coprostanol _d	0,93*	0,76*
	%MO _r	%lama _r
	coprostanol _r	-0,11 -0,32

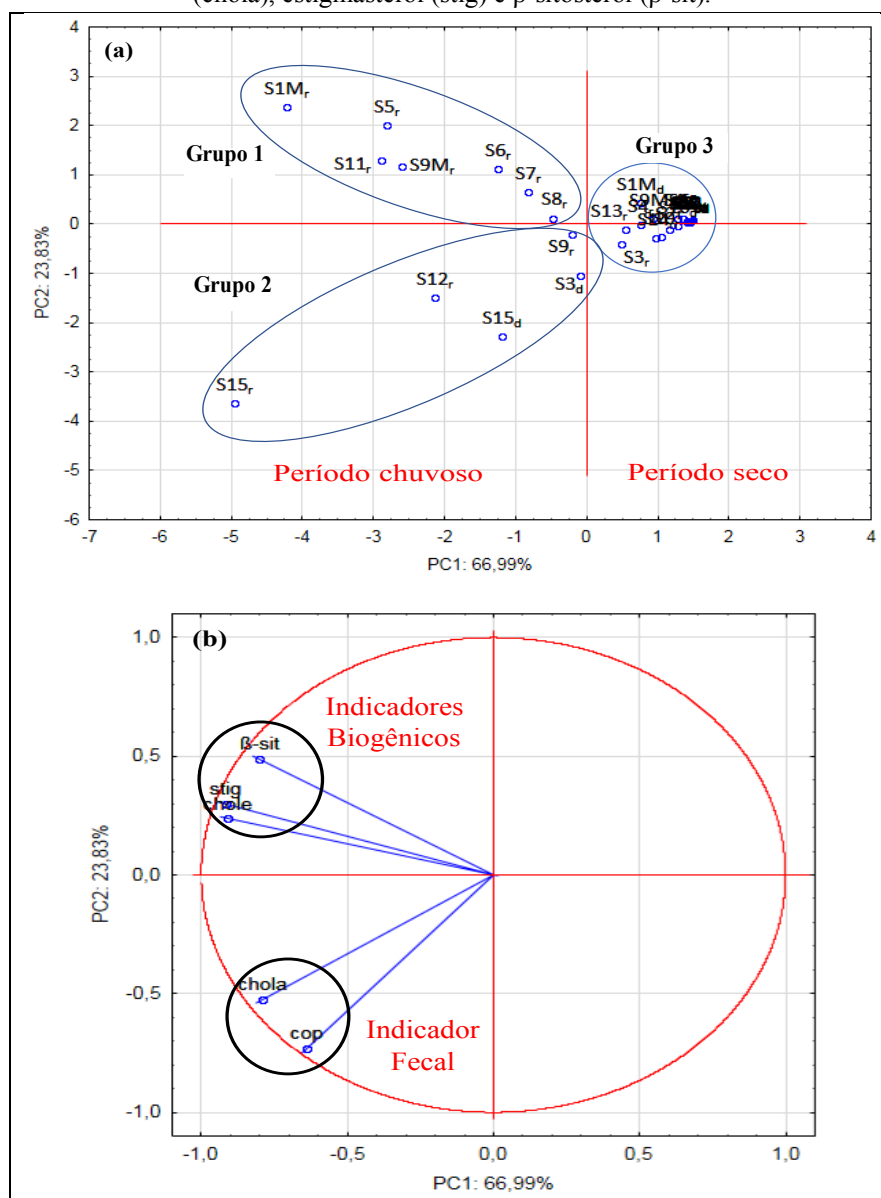
* $p < 0.05$; %lama = %(silte + argila).

Em contraste, o período chuvoso apresentou correlações insignificantes, com o coeficiente igual a - 0,11 (período seco) e - 0,32 (período chuvoso). Provavelmente, as intensas chuvas estão associadas a um intenso movimento de sedimentos, uma vez que o sistema estuarino Sergipe-Poxim possui baixa profundidade, ou seja, a variação sazonal dos níveis de coprostanol relacionados com a %OM e %lama no sedimento, pode ser causada tanto pela variação da ressuspensão, bem como pelo transporte de sedimentos a partir da ação da corrente de maré em profundidades menores que 2 m [49]. Além disso, o sistema estuarino é claramente deteriorado por atividades antropogênicas promovidas pela mudança de seu uso como destino de esgoto sanitário não tratado, o que corrobora a possível dispersão dos resultados. No entanto, não se pode descartar a possibilidade e

interferência na vazão de água do sistema a partir da abertura das comportas da Barragem do Poxim/Sergipe, como descrito no capítulo 1.

Contudo, a degradação da MO também pode alterar as características sedimentares, confundindo a sua origem [23]. Assim, uma PCA foi usada para distinguir entre estações de amostragem e para avaliar a sazonalidade e a correlação entre os esteróis (Figura 2.4). Dos quatro principais fatores reorganizados pela PCA, os dois primeiros componentes representaram 90,82% da variância total. O primeiro componente principal (PC1), que representou 66,99% da variabilidade, está fortemente associado de forma negativa a todos os esteróis.

Figura 2.4. Gráficos (a) casos (*scores*) e (b) variáveis (*loadings*) dos dois componentes principais: (a) estações de amostragem; (b) variáveis numeradas: coprostanol (cop), colesterol (chole), colestanol (chola), estigmasterol (stig) e β -sitosterol (β -sit).



O segundo componente principal (PC2) associou inversamente as concentrações dos indicadores de esgoto [colestanol e coprostanol – *loadings* negativos] com o indicador biogênico [β -sitosterol, colesterol e estigmasterol - *loadings* positivos], mostrando 23,83% da variabilidade. Similarmente, outros trabalhos mostraram uma correlação inversa entre estes esteróis [8,48]. Neste sentido, PC2 diferenciou também os esteróis dos estanóis, provavelmente pelas diferentes fontes de origem. Já os fitoesteróis e colesterol apresentaram forte correlação sugerindo que eles possuem mesma origem, ou seja, biogênicas. No entanto, não dá para prever por essa PCA quais as fontes de origem dos compostos, uma vez que as concentrações dos compostos são muito distintas de um período para o outro. Essa dispersão dos resultados puxou os de maiores concentrações para o quadrante PC1 negativo, enquanto que o quadrante PC1 positivo foi preenchido pelos esteróis em menor concentração.

As maiores concentrações de β -sitosterol, colesterol e estigmasterol são observadas no grupo 1, seguindo uma sequência crescente das estações S8_r, S7_r, S6_r, S9M_r, S11_r, S5₅ até S1M_r, enquanto o grupo 2 (sequência crescente: S9_r, S3_d, S12_r, S15_d e S15_r) apresentou as maiores concentrações de coprostanol e colestanol. Além disso, foi possível observar uma distinção entre as estações do ano para os locais de amostragem quanto à distribuição dos esteróis, ou seja, a maioria das estações coletadas no período chuvoso foi agrupada no *score* PC1 negativo. Consequentemente, é necessária a utilização das razões diagnósticas para buscar as fontes dos esteróis.

2.5.4 Avaliação da contaminação de esgoto

Razões entre os esteróis coprostanol, colesterol e colestanol foram usadas para a identificação de fontes de esteróis no sistema estuarino Sergipe-Poxim [5,12,32,35,46-48]. As razões R_1 [coprostanol/colesterol], R_2 [coprostanol/(colestanol + coprostanol)] e R_3 [coprostanol/colestanol] indicam a presença ou não de poluição fecal humana (Tabela 2.7).

A razão R_1 apresentou 69,7% das amostras em ambos os períodos com valores maiores que 0,5 [47], como poluição fecal humana, perfazendo 14 amostras no período seco e 9 amostras no período chuvoso, sendo que alguns dos valores estão bem acima do valor de referência. A estação S15 apresentou os maiores valores. Em contraste, 2 amostras (S1M_d e S9M_d) no período seco e 7 amostras (S1M_r, S2_r, S5_r, S6_r, S7_r, S9M_r e S11_r) no período chuvoso mostraram valor igual ou abaixo de 0,5, sendo consideradas

incerta a poluição fecal. No entanto, para dirimir as dúvidas sobre esta razão, considerou-se valores de R_I maiores que 0,2 para áreas contaminadas por esgoto [21,49]. Neste sentido, aproximadamente 100% das amostras apresentaram contaminação fecal, exceto S1M_r. Todavia, algumas das amostras (S3_d, S7_d, S9_d, S10_d a S15_d; S3_r, S9_r, S12_s e S15_r) apresentaram valores de R_I superiores a 1,0 e foram consideradas altamente contaminadas por esgoto.

Tabela 2.7. Razões de esteróis coprostanol, colesterol e colestanol determinados nas amostras de sedimento superficial coletados no sistema estuarino Sergipe-Poxim.

Estações	Seco				Estações	Chuvoso			
	R_I	R_2	R_3	R_4		R_I	R_2	R_3	R_4
S1 _d	0,54	0,71	2,49	0,22	-	-	-	-	-
S1M _d	0,37	0,63	1,68	0,22	S1M _r	0,15	0,77	3,31	0,05
S2 _d	0,92	0,50	1,01	0,92	S2 _r	0,21	0,22	0,27	0,75
S3 _d	2,93	0,85	5,58	0,53	S3 _r	1,24	0,63	1,58	0,74
S4 _d	0,25	0,70	2,34	0,11	S4 _r	0,53	0,60	1,49	0,35
S5 _d	0,89	0,61	1,59	0,56	S5 _r	0,31	0,79	3,78	0,08
S6 _d	0,53	0,81	4,35	0,12	S6 _r	0,37	0,79	3,66	0,10
S7 _d	1,42	0,83	4,87	0,29	S7 _r	0,50	0,62	1,66	0,30
S8 _d	0,83	0,68	2,13	0,39	S8 _r	0,65	0,81	4,14	0,16
S9 _d	1,67	0,76	3,11	0,54	S9 _r	1,86	0,89	7,95	0,23
S9M _d	0,32	0,76	3,21	0,10	S9M _r	0,33	0,48	0,93	0,35
S10 _d	2,19	0,93	12,64	0,17	S10 _r	0,73	0,44	0,80	0,91
S11 _d	2,60	0,81	4,23	0,61	S11 _r	0,41	0,69	2,26	0,18
S12 _d	2,41	0,75	2,93	0,83	S12 _r	1,25	0,75	2,93	0,43
S13 _d	1,14	0,61	1,58	0,73	S13 _r	0,94	0,71	2,44	0,38
S14 _d	2,86	0,73	2,65	1,08	S14 _r	0,94	0,51	1,04	0,91
S15 _d	4,23	0,90	8,92	0,47	S15 _r	3,24	0,90	8,83	0,37

R_I = coprostanol/colesterol;

R_2 = coprostanol/(colestanol + coprostanol);

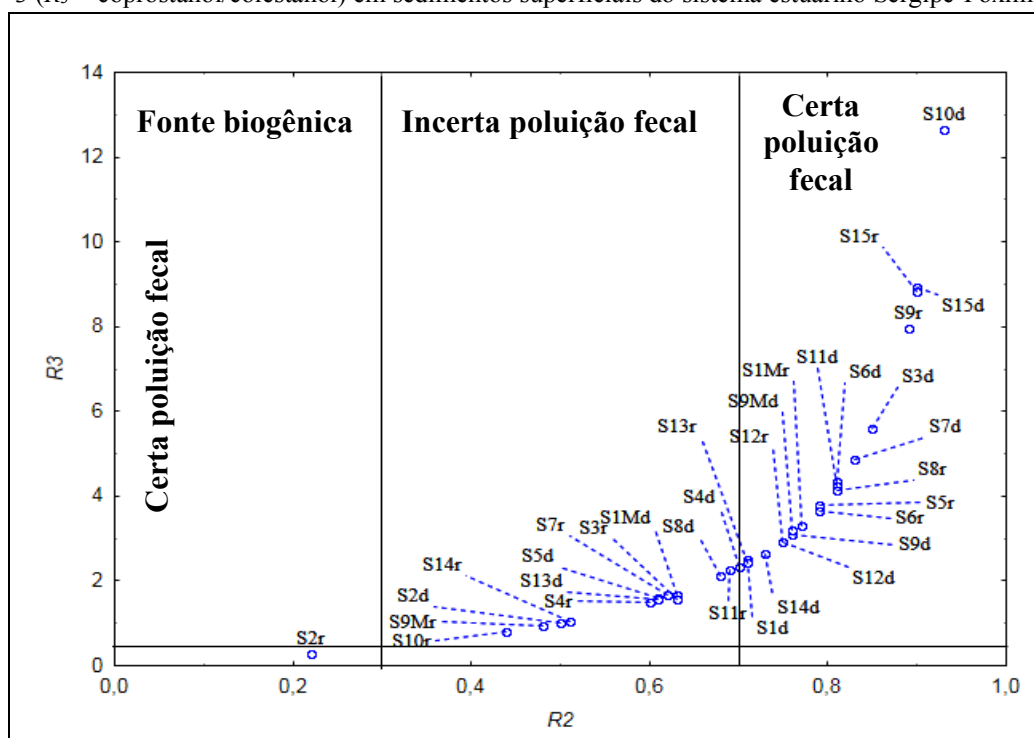
R_3 = coprostanol/colestanol;

R_4 = colestanol/colesterol.

Portanto, existe a necessidade de usar outras razões diagnósticas para comprovar ou não a condição sanitária do ambiente em estudo. Estas razões são baseadas na presença do colestanol. Como já relatado, o colestanol é primordial para indicar se o colesterol presente no ambiente pode ser sido reduzido a colestanol por ação de microorganismos e

de forma natural e/ou se ele é advindo de fontes antropogênicas recentes. Consequentemente as três razões R_2 , R_3 e R_4 foram utilizadas para dirimir quaisquer dúvidas quanto as fontes destes esteróis, principalmente a razão coprostanol/(colestanol + coprostanol), que é a mais indicada para tal diagnóstico [7,8,32,47-49]. A Figura 2.5 apresenta a combinação de R_2 vs R_3 .

Figura 2.5. Gráfico de dispersão de (a) Razão 2 (R_2 = coprostanol/(coprostanol + colestanol) versus Razão 3 (R_3 = coprostanol/colestanol) em sedimentos superficiais do sistema estuarino Sergipe-Poxim.



Exceto a amostra S2_r, todas as outras apresentaram valores de R_3 acima de 0,5, indicando entrada de esgoto fecal no sistema [47,48]. Neste contexto, quase 100% das amostras, em ambos os períodos, que tiveram valores de $R_1 > 0,2$, também apresentaram $R_3 > 0,5$, corroborando o entendimento da contaminação fecal. Para a razão R_3 , os esteróis encontrados na amostra de sedimento S2_r apresentaram valores menores que 0,3, considerados proveniente de fonte biogênica [47], e o valor de R_2 para essa amostra foi menor que 0,3, confirmando a fonte biogênica, embora esteja localizada em uma região com alta probabilidade de contaminação por esgoto, pois está próxima ao canal da Avenida Anísio Azevedo (Praia Formosa).

Para a razão R_2 , 64,7% (período seco) e 50% (período chuvoso) das amostras de sedimento apresentaram valores acima de 0,7, considerados como certa a poluição fecal humana [12,45,49]. Sendo assim, de acordo com os valores limites das três razões (R_1 , R_2 e R_3), as amostras de sedimento apresentaram, no geral, entradas antropogênicas em maior proporção do que naturais, ou seja, grande contaminação por esgoto doméstico não tratado, o que prejudica de forma extrema o sistema estuarino Sergipe-Poxim. Os valores de R_4 (colestanol/colesterol) variaram entre 0,10 e 1,08 (período seco) e de 0,05 a 0,91 (período chuvoso). No entanto, a maioria dos valores (cerca de 63% do total das amostras em ambas as estações) apresentou valores desta razão menores que 0,6, o que sugeriu a predominância de matéria orgânica recente depositada e taxas relativamente baixas de processos de biohidrogenação [29].

2.5.5 Níveis de coprostanol em outros trabalhos

Os níveis de coprostanol obtidos neste estudo foram comparados aos valores encontrados em outros ambientes aquáticos (Tabela 2.8). Cinco destes trabalhos estão localizados em regiões do Estado de Sergipe [5,17,22,26,31].

Em julho de 2010 (período chuvoso) e março de 2011 (período seco), foram analisados os níveis de coprostanol em amostras de sedimento do estuário do Rio Sergipe, em 2 períodos (seco e chuvoso), e estes apresentaram, em algumas amostras, níveis semelhantes aos deste trabalho, principalmente nas estações P1, P2 e P3, em níveis de coprostanol de 2980, 970, 320 ng g⁻¹ (período chuvoso) e 400, 580 e 190 ng g⁻¹ (período seco), respectivamente. Estas três estações foram coletadas próximas as estações S9, S2 e S3, respectivamente, que apresentaram resultados de 470, 631 e 665 ng g⁻¹ (período seco) e 1148, 2745 e 7641 ng g⁻¹ (período chuvoso). No geral, observou-se um aumento das concentrações de coprostanol no decorrer dos anos, o que pode ser diagnosticado pela maior quantidade de esgoto sendo despejada neste sistema, principalmente pela evolução predial da cidade, através principalmente da construção de muitos condomínios residências no decorrer do curso do rio Poxim.

Além deste trabalho, a estação S9 (665 e 7641 ng g⁻¹, períodos seco e chuvoso, respectivamente) foi comparada também ao ponto P1 apresentado em outro trabalho publicado em 2019 [17], que apresentou diagnóstico de esgoto fecal em sedimentos coletados em 11 períodos (mensalmente), entre 2011/2012. Os níveis de coprostanol variaram de 43 a 1072 ng g⁻¹. Então, observa-se que houve uma variação dos níveis de

coprostanol entre os trabalhos [26] e [17], no entanto, comprova-se um aumento significativo das concentrações de 2010 a 2017.

Em 2015, foram apresentados dados dos níveis de esteróis obtidos ao longo da costa do estado de Sergipe, precisamente na plataforma interna [5]. Os maiores níveis de coprostanol foram observados na área sob influência da região do rio Sergipe, provavelmente pela maior influência da cidade de Aracaju, do que a região do rio Piauí-Real e da região do rio São Francisco. Ou seja, o rio Sergipe é um dos tributários que exporta material de esgoto para fora da região estuarina e que se acumula nos sedimentos da plataforma continental interna. No entanto, vale ressaltar que o sistema estuarino Sergipe-Poxim também é conectado a esta mesma plataforma.

Outros dois estudos também realizados em Sergipe [22,31], apresentaram níveis de coprostanol menores dos que aqui observados. Vale ressaltar que o estuário dos Rios Piauí-Real [31] é uma região de pouca influência antrópica, ou seja, menor densidade habitacional, quando comparado ao entorno do sistema estuarino Sergipe-Poxim, assim como o estuário do Rio São Francisco [22], que é uma região também de baixa concentração populacional e pouca industrialização.

No sistema estuarino Paranaguá (Brasil) [3] e na baía de Dublin (Irlanda) [21], foram observados menores níveis de coprostanol do que os encontrados neste estudo. A cidade de Dublin (Irlanda), mesmo com uma grande população no entorno da baía (aproximadamente 525.000 pessoas em 2011), existe um controle muito maior do esgoto produzido na cidade, sendo que boa parte deste é tratado através de plantas de tratamento de águas residuais. Mesmo assim, os autores detectaram a contaminação fecal que foi relatada como sendo esgoto não tratado ou poluição de esgoto mais antiga, mesmo assim, bem menor que as encontradas neste estudo.

Os níveis de coprostanol encontrados no presente estudo foram maiores ou equivalentes aos determinados na baía Vitória (Brasil) [7] e no sistema estuarino de Itajaí-Açu (Brasil) [41]. Este último é afetado por atividades portuárias.

A baía de Laizhou (China) [48], apresentou valores de coprostanol maiores que neste estudo, pois recebe parte das águas residuárias do rio Xiaoqing que flui passando por várias grandes cidades da China, recebendo o descarte de resíduos domésticos e industriais durante seu curso [48].

Tabela 2.8. Comparação dos níveis (ng g^{-1}) de coprostanol em Sergipe e em outras partes do mundo.

Ambiente aquático	País	Variação em ng g^{-1}	Autores
Sistema estuarino Sergipe-Poxim	Brasil	160 – 21.746 ng g^{-1} (período seco) 191 – 41.151 ng g^{-1} (período chuvoso)	Este estudo
Estuário do Rio Sergipe	Brasil	n.d – 2.980 (período chuvoso) n.d. – 3.320 (período seco)	[26] (2012)
Região do Rio Sergipe		< LQ – 184,1	
Região do Rio São Francisco	Brasil	< LQ – 24,1	[5] (2015)
Região dos Rios Piauí-Real		< LQ – 22,1	
Estuário dos Rios Piauí-Real	Brasil	< LQ – 311,3 (período chuvoso)	[31] (2016)
Estuário do Rio São Francisco	Brasil	< LQ – 28,2 (período seco) < LQ – 101,3 (período chuvoso)	[22] (2016)
Estuário do Rio Sergipe	Brasil	13 – 1.072	[17] (2019)
Estuário dos Rios Itajaí-Açu	Brasil	< LQ – 8.930 (período seco)	[41]
Baía de Dublin	Irlanda	5 – 250	[21]
Sistema estuarino Paranaguá	Brasil	< LD – 940	[3]
Baía de Vitória		10 – 13.100	
Estuário Piraquê-Açu-Mirim	Brasil	n.d. – 170	[7]
Região Antártica	Antártica	n.d.	[39]
Rio Xiaqing		1.064 – 63.262 (período seco)	
Baía de Laizhou	China	43 – 3.610 (período seco) 29 – 4.553 (período chuvoso)	[48]
Estuário do Rio da Prata	Argentina	59.000 – 708.000	[8]
n.d. – não detectado			

O estuário do Rio da Prata [8] apresentou níveis muito maiores de coprostanol que o estudo aqui apresentado, pois a capital Argentina tem uma maior concentração populacional comparado a Aracaju. Em contraste, os trabalhos [39] e [7] apresentaram resultados da quantificação de coprostanol em amostras de sedimento da região Antártica e no estuário Piraquê-Açu-Mirim (Brasil), respectivamente, duas regiões despovoadas, nas quais os valores da concentração de coprostanol foram de não detectados a significativamente baixos, o que denota regiões pristinas.

2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todos os cinco esteróis estudados foram quantificados em altas concentrações no sedimento do sistema, sendo que o β -sitosterol foi o mais abundante deles em ambos os períodos. Este esterol, assim como o estigmasterol, foram atribuídos a fontes biogênicas de plantas superiores. Em geral, altas concentrações de coprostanol foram observadas nos locais de amostragem, principalmente em concentrações superiores a 100 ng g⁻¹ (período seco) e maiores que 500 ng g⁻¹ (período chuvoso). Estas concentrações mostraram uma contaminação significativa de coprostanol, indicando uma fonte de esgoto fecal neste ambiente aquático. As razões diagnósticas calculadas com os esteróis coprostanol, colestanol e colesterol contribuíram para elucidar a contribuição das fontes de esgoto doméstico para o meio ambiente de estudo. Para a maioria das estações, o aumento do teor de matéria orgânica do período seco para o período chuvoso foi acompanhado por um aumento das concentrações dos esteróis. Entretanto, o teste de correlação de Pearson foi, para a maioria das amostras, significativo quando relacionado a %MO no período seco, mas não significativo para o período chuvoso. A PCA distinguiu as amostras dividindo-as três grupos baseados na sazonalidade e maiores concentrações (em PC1) e prováveis fontes biogênica e de esgoto, sendo que os esteróis se diferenciaram dos estanois (em PC2). Portanto, os altos níveis de coprostanol, assim como outros resultados apresentados, corroboram a identificação de que este sistema estuarino recebe descargas de esgoto não tratado e é severamente contaminado por um município sem condições sanitárias adequadas. Vale ressaltar que a estação de coleta mais crítica encontrada foi a S15, região localizada abaixo da ponte Gilberto Vila-Nova de Carvalho. Observou-se também que em maré secante, é provável que parte do esgoto despejado na estação S15 distribuiu-se entre as demais estações. Um outro dado importante a ser observado é o aumento significativo dos níveis de coprostanol no decorrer dos anos, provavelmente causado pelo crescimento desordenado da cidade de Aracaju, com aumento significativo de construções prediais conectadas à linhas de despejo de esgoto interligadas ao sistema estuarino Sergipe-Poxim.

REFERÊNCIAS

- [1] CESCHIM, LIZIANE MARCELLA MICHELOTTI. Estudo das variações temporais no aporte de matéria orgânica sedimentar das ilhas Deception e Pinguim, península Antártica: uma aplicação dos esteróis como marcadores de processos geoquímicos (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [2] CARREIRA, R.S., CORDEIRO, L.G.M.S., BERNARDES, M.C., HATJE, V. Distribution and characterization of organic matter using lipid biomarkers: A case study in a pristine tropical bay in NE Brazil. *Estuary, Coastal and Shelf Science*, 168 (2016) 1–9.
- [3] CABRAL, A.C., MARTINS C.C. Insights about sources, distribution, and degradation of sewage and biogenic molecular markers in surficial sediments and suspended particulate matter from a human-impacted subtropical estuary. *Environmental Pollution*, 241 (2018) 1071–1081.
- [4] ALBARÈDE F. Geoquímica – uma introdução. Oficina de Textos, São Paulo, 2011.
- [5] CARREIRA, R.S., ALBERGARIA-BARBOSA A.C.R., ARGUELHO, M.L.P.M., GARCIA, C.A.B. Evidence of sewage input to inner shelf sediments in the NE coast of Brazil obtained by molecular markers distribution. *Marine Pollution Bulletin*, 90 (2015) 312–316.
- [6] GONG W., ZHANG Z. Lipid biomarkers and organic matter carbon isotopes in estuarine sediments as proxies for evaluating seawater intrusion. *Estuary, Coastal and Shelf Science*, 155 (2015) 38–46.
- [7] HADLICH, H.L., VENTURINI, N., MARTINS, C.C., HATJE, V., TINELLI, P., GOMES, L.E.O., BERNARDINO, A.F. Multiple biogeochemical indicators of environmental quality in tropical estuaries reveal contrasting conservation opportunities. *Ecological Indicators*, 95 (2018) 21–31.
- [8] SPERANZA, E.D., COLOMBO, M., SKORUPKA, C.N., COLOMBO, J.C. Early diagenetic alterations of sterol biomarkers during particle settling and burial in polluted and pristine areas of the Rio de la Plata Basin. *Organic Geochemistry*, 117 (2018) 1–11.
- [9] KOLM, H.E., GOMES, K.V., ISHII, MARTINS, C.C. An integrated appraisal of multiple faecal indicator bacteria and sterols in the detection of sewage contamination in subtropical tidal creeks. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 221 (2018) 1032–1039.
- [10] SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES EM SANEAMENTO (SNIS), 2018. <http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2016>>.
- [11] COSTA, R.L., CARREIRA, R.S. A Comparison between faecal sterols and coliform counts in the investigation of sewage contamination in sediments. *Brazilian Journal of Oceanography*, 53 (2005) 157–167.

- [12] BUJAGIĆ, I.M., GRUJIĆ, S., JAUKOVIĆ, Z., LAUŠEVIĆ, M. Sterol ratios as a tool for sewage pollution assessment of river sediments in Serbia. *Environmental Pollution*, 213 (2016) 76–83.
- [13] ANTANASIJEVIĆ, D., BUJAGIĆ, I.M., GRUJIĆ, S., LAUŠEVIĆ, M. Effect of compositional data in the multivariate analysis of sterol concentrations in river sediments. *Microchemical Journal*, 139 (2018) 188–195.
- [14] KONDOLF, G.M., PINTO, J.P. The social connectivity of urban rivers. *Geomorphology*, 277 (2017) 182–196.
- [15] CUNHA D.G.F., GRULL, D., DAMATO, M., BLUM, J.R.C., EIGER, S., LUTTI, J.E.I., MANCUSO, P.C.S. Contiguous urban rivers should not be necessarily submitted to the same management plan: the case of Tiete and Pinheiros Rivers (Sao Paulo-Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 83 (2011) 1465–1479.
- [16] COSTA, L.A.A., PESSOA, D.M.M., CARREIRA, R.S. Chemical and biological indicators of sewage river input to an urban tropical estuary (Guanabara Bay, Brazil). *Ecological Indicators*, 90 (2018) 513–518.
- [17] FRENA, M., A.P.S., SANTOS, SOUZA, M.R.R., CARVALHO, S.S., MADUREIRA, L.A.S., ALEXANDRE, M.R. Sterol biomarkers and fecal coliforms in a tropical estuary: Seasonal distribution and sources. *Marine Pollution Bulletin* 139 (2019) 111–116.
- [18] GLASSMEYER, S., FURLONG, E.T., KOLPIN, D.W., CAHILL, J.D., ZAUGG, S.D., WERNER, S.L. MEYER, M.T., KRYAK, D.D. Transport of chemical and microbial contaminants from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination, *Environmental Science Technology*, 39 (2005) 5157–5169.
- [19] GRILO, C.F., NETO, R.R., VICENTE, M.A., CASTRO, E.V.R., FIGUEIRA, R.C.L., CARREIRA, R.S. Evaluation of the influence of urbanization processes using mangrove and fecal markers in recent organic matter in a tropical tidal flat estuary. *Applied Geochemistry*, 38 (2013) 82–91.
- [20] LYONS, B.P., DEVLIN, M.J., HAMID, S.A.A., AL-OTIABI, A.F., AL-ENEZI, M., MASSOUD, M.S., AL-Z Aidan, A.S., SMITH, A.J., MORRIS, S., BERSUDER, P., BARBER, J.L., PAPACHLIMITZOU, A, AL-SARAWI, H.A. Microbial water quality and sedimentary faecal sterols as markers of sewage contamination in Kuwait. *Marine Pollution Bulletin*, 10 (2015) 689–698.
- [21] MURPHY, B.T., O'REILL, S.S., MONTEYS, X., REID, B.F., SZPAK, M.T., MCCAUL, M.V., JORDAN, S.F., ALLEN, C.C.R., KELLEHER, B.P. The occurrence of PAHs and faecal sterols in Dublin Bay and their influence on sedimentary microbial communities. *Marine Pollution Bulletin*, 106 (2016) 215–224.

- [22] FRENA, M., SOUZA, M.R.R., DAMASCENO, F.C., MADUREIRA, L.A.S., ALEXANDRE, M.R. Evaluation of anthropogenic contamination using sterol markers in a tropical estuarine system of Northeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 109 (2016c) 619–623.
- [23] GUO, W., JIA, G., YE, F., XIAO H., ZHANG, Z. Lipid biomarkers in suspended particulate matter and surface sediments in the Pearl River Estuary, a subtropical estuary in southern China. *Science of the Total Environment*, 646 (2019) 416–426.
- [24] FILHO, J.P., RÖRIG, L.R. Balanço de Massa para Nutrientes Inorgânicos (N e P) no Estuário do Rio Itajaí-Açu, SC. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 1 (2016) 168–187.
- [25] UOL. No Brasil, 35% das cidades sofrem com doenças ligadas a falta de saneamento. Disponível em: <<https://noticias.uol.com.br/saude/ultimas-noticias/redacao/2018/09/19/saneamento-basico-doencas-dengue-chikungunya-ibge.htm>>. Acesso em: 19 de setembro de 2018, 10:30h.
- [26] SANTOS, DANIELLE GOIS MOREIRA, Avaliação espaço-temporal da atividade antrópica no estuário do rio Sergipe. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Sergipe, 2012.
- [27] KILLOPS, S.D.; KILLOPS, V.J. Introduction to organic geochemistry. 2.ed. USA: Blackwell Publishing, 2005. 406p.
- [28] OLKKONEN, V.M., GYLLING, H., IKONEN, E. Plant sterols, cholesterol precursors and oxysterols: Minute concentrations — Major physiological effects. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 169 (2017) 4–9.
- [29] NISHIMURA, M., KOYAMA, T. Stenols and stanols in lake sediments and diatoms. *Chemical Geology*, 17 (1976) 229–239.
- [30] VOLKMAN, J.K. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. *Organic Geochemistry*, 36 (2005) 139–159.
- [31] FRENA, M., BATAGLION, G.A., TONIETTO, A.E., EBERLIN, M.N., ALEXANDRE, M.R., MADUREIRA, L.A.S. Assessment of anthropogenic contamination with sterol markers in surface sediments of a tropical estuary (Itajaí-Açu, Brazil). *Science Total Environmental*, 544 (2016b) 432–438.
- [32] GRIMALT, J.O., FERNÁNDEZ, P., BAYONA, J.M., ALBAIGÉS, J. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science Technology*, 24 (1990) 357–363.
- [33] LAGARDA, M.J., GARCÍA-LLATAS, G., FARRÉ, R. Analysis of phytosterols in foods. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 41 (2006) 1486–1496.
- [34] ARAÚJO, M.P., DA COSTA, T.L.F., CARREIRA, R.D. Sterols as indicators of sewage accumulation in sediments of a tropical estuarine-lagoon system (Mundau-Manguaba, Al). *Química Nova*, 34 (2011) 64–70.

- [35] LEEMING, R., BALL, A., ASHBOLT, N., NICHOLS, P. Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Water Research*, 30 (1996) 2893–2900.
- [36] ALSALAH, M.A., LATIF, M.T., ALI, M.M., DOMINICK, D., KHAN, M.F., MUSTAFFA, N.I.H., NADZIR, M.S.M., NASHER, E., ZAKARIA M.P. Sterols as biomarkers in the surface microlayer of the estuarine areas. *Marine Pollution Bulletin*, 93 (2015) 278–283.
- [37] MISRA, S., CHOUDHURY, A., DUTTA, A.K., GHOSH, A. Sterols and fatty acids from three species of mangrove. *Phytochemical*. 23 (1984) 2823–2827.
- [38] MATER, L., ALEXANDRE, M.R., HANSEL, F.A., MADUREIRA, L.A.S., Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. *Journal Brazilian Chemical Society*, 15 (2004) 725-734.
- [39] WISNIESKI, E., BÍCEGO, M.C., MONTONE, R.C., FIGUEIRA, R.C.L., CESCHIM, L.M.M., MAHIQUES, M.M., MARTINS, C.C. Characterization of sources and temporal variation in the organic matter input indicated by n-alkanols and sterols in sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Polar Biology*, 37 (2014) 483–496.
- [40] RIBEIRO, M.A.T.S.B., KNOPPERS, B.A., CARREIRA, R.S. Fontes e distribuição de matéria orgânica sedimentar no complexo estuarino-lagunar de Mundaú-Manguaba/Al, utilizando esteróis e alcoóis como indicadores. *Química Nova*, 34 (2011) 1111–1118.
- [41] FRENA, M., SANTOS, A.P.S., SANTOS, E., SILVA, R.P., SOUZA, M.R.R., MADUREIRA, L.A.S., ALEXANDRE, M.R. Distribution and sources of sterol biomarkers in sediments collected from a tropical estuary in Northeast Brazil. *Environmental Science Pollution Research*, 1 (2016a) 1–9.
- [42] ALEXANDRE M.R., HUANG, Y., MADUREIRA L.A.S. Avaliação de compostos orgânicos em sedimentos superficiais da baía de Babitonga, Santa Catarina, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 26 (2006) 1–5.
- [43] TOLOSA, I., MESA, M., ALONSO-HERNANDEZ, C.M. Steroid markers to assess sewage and other sources of organic contaminants in surface sediments of Cienfuegos Bay, Cuba. *Marine Pollution Bulletin*, 86 (2014) 84–90.
- [44] GONZALEZ-OREJA, J.A., SAIZ-SALINAS, J.I. Short-term spatio-temporal changes in urban pollution by means of faecal sterols analysis. *Marine Pollution Bulletin*, 36 (1998) 868–875.
- [45] CARREIRA, R., WAGENER, A.L.R., FILEMAN, T., READMAN, J.W. Distribuição de coprostanol (5 β (H)-coletan-3 β -ol) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: indicador da poluição recente por esgoto doméstico. *Química Nova*, 24 (2001) 37–42.

- [46] REEVES, A.D., PATTON, D. Faecal sterols as indicators of sewage contamination in estuarine sediments of the Tay Estuary, Scotland: an extended baseline survey. *Hydrology and Earth System Sciences*, 9 (2005) 81–94.
- [47] FURTULA, V., OSACHOFF, H., DERKSEN, G., JUAHIR, H., COLODEY, A., CHAMBERS, P. Inorganic nitrogen, sterols and bacterial source tracking as tools to characterize water quality and possible contamination sources in surface water. *Water Research*, 46 (2012) 1079–1092.
- [48] HE, D., ZHANG, K., TANG, J., CUI, X., SUN, Y. Using fecal sterols to assess dynamics of sewage input in sediments along a human-impacted river-estuary system in eastern China. *Science Total Environmental*, 636 (2018) 787–797.
- [49] CORDEIRO, L.G.S.M., CARREIRA R.S., WAGENER, A.L. Geochemistry of fecal sterols in a contaminated estuary in southeastern Brazil. *Organic Geochemistry*, 39 (2008) 1097–1103.
- [50] LI, W., DAGAUT, J., AND SALIOT, A. The application of sterol biomarkers to the study of the sources of particulate organic matter in the Solo River system and Serayu River, Java, Indonesia. *Biogeochemistry*, 31 (1995) 139–154.
- [51] GROB, R.L., BARRY, E.F. *Modern Pratic of Gas Chromatography*. New Jersey, USA: Editora Wiley Interscience, 2004. 27p.
- [52] COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. *Fundamentos de Cromatografia*. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2006. 203p.
- [53] SAPOZHNIKOVA, Y., LEHOTAY, S.J. Multi-class, multi-residue analysis of pesticides, polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, polybrominated diphenyl ethers and novel flame retardants in fish using fast, low-pressure gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 758 (2013) 80–92.
- [54] CHIARADIA, M.C., COLLINS, C.H., JARDIM, I.C.S.F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. *Química Nova*, 31 (2008) 623–636.
- [55] SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X., e KIEMLE, D.J. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7Ed. Wiley. New Jersey, 2005.
- [56] FANG, J., CHAN, O., JOECKEL, R.M., HUANG, Y., WANG, Y., BAZYLINSKI, D.A., MOORMAN, T.B., CLEMENT, B.J.A. Biomarker analysis of microbial diversity in sediments of a saline groundwater seep of Salt Basin, Nebraska. *Organic Geochemistry*. 37 (2006) 912–931.
- [57] SOUZA, M.R.R., MOREIRA, C.O., LIMA, T.G., AQUINO, A., DÓREA, H.S. Validation of a matrix solid phase dispersion (MSPD) technique for determination of pesticides in lyophilized eggs of the chicken *Gallus gallus domesticus*. *Microchemical Journal*, 110 (2013) 395–401.

- [58] RIBANI, M., BOTTOLI, C.B.G., COLLINS C.H., JARDIM, I.C.S.F., MELO, F.C.L. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 27 (2004) 771–780.
- [59] DERRIEN, M., CABRERA, F.A., TAVERA, N.L.V., MANZANO, C.A.K., VIZCAINO S.C. Sources and distribution of organic matter along the Ring of Cetones, Yucatan, Mexico: sterol markers and statistical approaches. *Science Total Environmental*, 511 (2015) 223–229.
- [60] FUSI, M., BEONE, G.M., SUCIU, N.A., SACCHI, A., TREVISAN, M., CAPRI, E., DAFFONCHIO, D., DIN, N., DAHDOUH-GUEBAS, F., CANNICCI, S. Ecological status and sources of anthropogenic contaminants in mangroves of the Wouri River estuary (Cameroon). *Marine Pollution Bulletin*, 109 (2016) 723–733.
- [61] RANJAN, R.K., ROUTH, J., KLUMP, J.V., RAMANATHAN, A.L. Sediment biomarker profiles trace organic matter input in the Pichavaram mangrove complex, southeastern India. *Marine Chemistry*, 171 (2015) 44–57.
- [62] FROEHNER S., MARTINS R.F., ERRERA M.R. Assessment of fecal sterols in Barigui River sediments in Curitiba, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 157 (2009) 591–600.

CAPÍTULO 3

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NO SISTEMA ESTUARINO SERGIPE-POXIM: EFEITO DA MARÉ, RISCO ECOLÓGICO, FONTES E BIOACUMULAÇÃO

3.1 INTRODUÇÃO

O descarte de esgoto bruto é uma das principais fontes de perturbação na dinâmica natural dos sistemas estuarinos, e contribui para a diminuição da saúde ambiental e humana [1]. Além de compostos tais como o coprostanol, que em níveis altos pode comprometer a qualidade do ambiente aquático, o esgoto carregado em corpos de águas tais como rios e estuários ainda pode conter hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), que são conhecidos por seus potenciais tóxicos.

Os HPA são compostos químicos considerados tóxicos, bioacumulativos e ubíquos. Eles são difundidos em todos os compartimentos ambientais e podem ser encontrados, por exemplo, em amostras de água, no material atmosférico particulado, solos, plantas, organismos e sedimentos, sendo poluentes ambientais formados através de processos de combustão (pirogênicos), processos naturais e/ou por atividades antropogênicas, além de serem também derivados do petróleo bruto e derivados [2-12].

Uma vez formados, os HPA (ou mistura destes) podem ficar *in situ* ou serem transportados para compartimento atmosférico, ou diretamente para ambientes aquáticos, onde podem sedimentar-se junto aos materiais particulados de rios, lagos, lagoas, manguezais e estuários [9,13-18]. Da mistura complexa destes, 16 deles têm um destaque especial, pois são considerados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) como prioritários, por seus efeitos carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos. Os HPA afetam os seres humanos principalmente através do consumo de alimentos. Uma vez ingeridos, os HPA podem ser absorvidos pelo corpo humano e causar câncer e diminuir a fecundidade, entre outros problemas de saúde [19].

As áreas estuarinas estão na interface entre a terra e o mar, onde ocorrem muitos processos físico-químicos, como a mistura dinâmica de águas doces e oceânicas, deposição de sedimentos, retenção de poluentes [20]. Infelizmente, ambientes estuarinos estão expostos cada vez mais à contaminação por estes compostos, em locais que não têm um adequado sistema sanitário e pela relativa proximidade aos centros de exploração de petróleo. Os sedimentos, principalmente em regiões onde ocorreu derramamento de petróleo, apresentam um complexo de hidrocarbonetos petrogênicos, pirogênicos e biogênicos de fontes naturais e atividades antrópicas [21]. A avaliação geoquímica do destino e os efeitos do óleo derramado exigem que a impressão digital química desse óleo e seus resíduos sejam distinguíveis. Ou seja, a distribuição de marcadores de petróleo tem sido aplicada para identificar várias fontes de hidrocarbonetos e para distinguir

quantitativamente entre fontes mistas nas amostras de sedimentos e derrames de óleo [21].

Os ambientes aquáticos, tais como os estuários, são extremamente vulneráveis a atividades antrópicas e os sedimentos costeiros são um dos principais reservatórios de compostos químicos tóxicos tais como os HPA [10,22]. Todavia, a depender da propriedade físico-química destes, é possível determiná-los nas águas superficiais e, infelizmente, diagnosticá-los em organismos residentes no ambiente. Portanto, a análise de concentrações de HPA em sedimentos pode fornecer informações sobre os níveis de contaminação na região, mas não sobre os HPA assimilados pelos organismos [23].

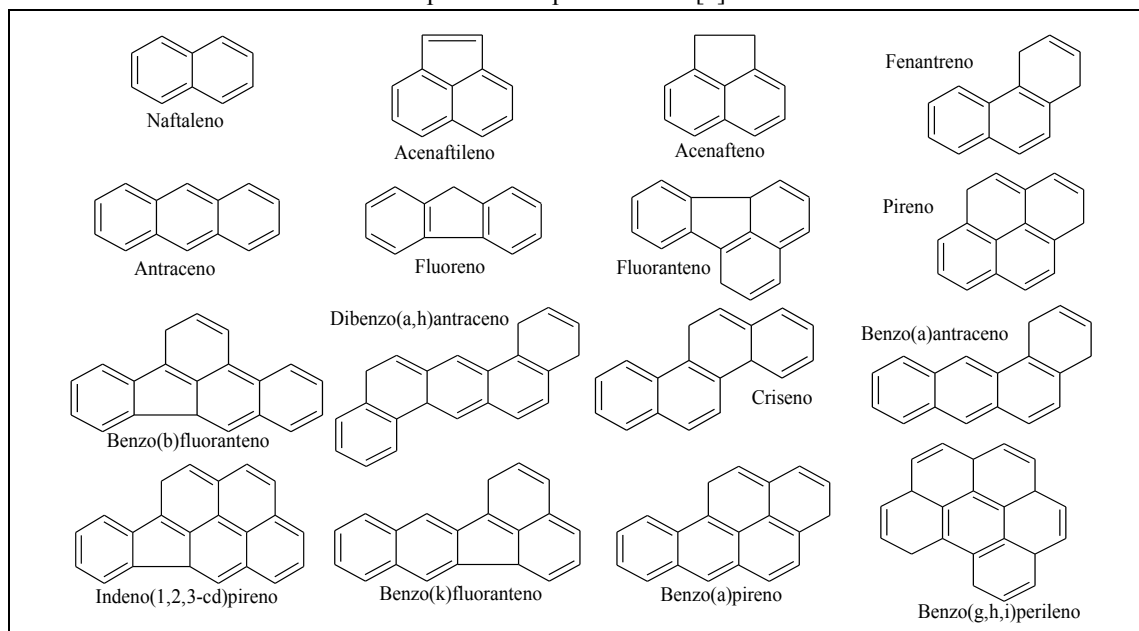
A importância em usar organismos para monitorar a poluição está associado ao fato de que contaminação presente no sedimento pode não ser registrada na coluna de água, enquanto bivalves podem acumulá-la e, portanto, "registrar" os contaminantes. Além disso, a análise de tecido bivalve dá uma indicação da fração biodisponível da contaminação ambiental e da exposição direta a substâncias químicas [24]. Portanto, o estudo destas em matrizes ambientais como sedimentos, águas e organismos bivalves podem trazer um diagnóstico sobre a saúde do sistema estuarino Sergipe-Poxim em relação a compostos tóxicos tão difusos como os HPA.

Em Aracaju, vários fatos tais como a queima incompleta de combustíveis fósseis ou biomassa, grande frota veicular e derrame de óleo no litoral sergipano se complementam, pois como já mencionado no capítulo anterior, o sistema estuarino Sergipe-Poxim recebe uma forte contribuição negativa de cidade. Além disso, a conexão deste sistema com o oceano Atlântico, local de intensa exploração de petróleo *offshore* no litoral de Sergipe, pode trazer afeitos adversos ao ambiente aquático em questão.

Nos últimos anos, pesquisas recentes têm sido conduzidas em relação aos comportamentos ambientais dos HPA em sistemas estuarinos em escala global. Assim, a compreensão dos mecanismos dinâmicos que afetam a dispersão e o transporte de HPA em estuários é importante para o gerenciamento da qualidade da água, saúde dos organismos aquáticos e remediação de ambientes aquáticos em zonas estuarinas [25]. Este é primeiro trabalho voltado a análise de HPA no sistema estuarino Sergipe-Poxim.

ramificações. Entre os HPA parentais mais comuns encontrados no ambiente estão o naftaleno e o coroneno, 2 e 7 anéis fundidos, respectivamente [29].

Figura 3.2. Estruturas moleculares dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados prioritários pela USEPA [2].



Os HPA podem ser formados muito rapidamente por combustão incompleta a altas temperaturas (ex.: 700 °C) ou pirolise de matéria orgânica; muito lentamente (ex.: milhões de anos) através do rearranjo e transformação biogênica de matéria orgânica em temperaturas moderadas de 100 a 300 °C na formação de combustíveis fósseis, forma petrogênica; pela transformação de certas classes de compostos orgânicos em solo e sedimentos, em uma produção diagenética; e biossíntese direta por organismos (HPA biogênicos) [30].

Uma vez formados, os HPA podem permanecer *in situ* ou serem emitidos à atmosfera, podendo percorrer longas distâncias antes de retornarem à litosfera ou hidrosfera em precipitação ou sedimentação de partículas. Alguns HPA evaporam para a atmosfera a partir das águas ou solos superficiais, mas a maioria adere-se a partículas sólidas e assenta-se no fundo dos ambientes aquáticos. Esta evaporação relaciona-se com a pressão de vapor (PV) (Tabela 3.1). Quanto maior a pressão de vapor, mais volátil será o composto e em consequência, menor será seu ponto de ebulição (PE). O naftaleno é o HPA com maior PV (10,5 Pa a 25 °C) e menor PE (218 °C), ou seja, o mais volátil dos

hidrocarbonetos apresentados [31]. Em água naturais, o naftaleno é mais suscetível a biodegradação e volatilização. A adição de um terceiro anel (fenantreno e/ou antraceno) otimiza o decréscimo da solubilidade (30 a 700 vezes menor), pressão de vapor (330 a 1180 vezes menor) e taxas de degradação microbiana (2 a 50 vezes menores) [31].

Tabela 3.1. Propriedades físico-químicas dos HPA prioritários: Fórmula molecular (FM); massa molecular (MM em g mol⁻¹); solubilidade em água (SA em mg L⁻¹ a 25 °C), solubilidade em hexano (SH em g/100g a 25 °C), coeficiente de partição octanol/água (Log K_{ow}), pressão de vapor (PV em Pa a 25 °C) e ponto de ebulição (PE em °C).

Composto	FM	MM	SA	SH	Log K _{ow}	PV	PE
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128,17	31,8	17,5	3,4	10,5	218
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	152,19	16,1	solúvel	4,1	-	265
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	154,21	3,7	solúvel	3,9	0,36	279
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166,22	1,98	solúvel	4,2	9,0e ⁻²	293
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178,23	1,2	solúvel	4,6	1,8e ⁻²	340
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178,23	1,29	solúvel	4,5	7,5e ⁻⁴	340
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202,25	0,26	solúvel	5,2	1,2e ⁻³	-
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202,25	0,15	solúvel	5,2	8,86e ⁻⁴	360
Benzo(a)antraceno	C ₁₈ H ₁₂	228,29	1,1e ⁻²	solúvel	5,8	7,3e ⁻⁶	400
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	228,29	3,0e ⁻³	solúvel	5,8	5,7e ⁻⁷	-
Benzo(b)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,31	7,6e ⁻⁴	solúvel	6,8	-	-
Benzo(k)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,31	1,5e ⁻³	solúvel	6,6	6,0e ⁻⁷	480
Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	252,31	3,8e ⁻³	solúvel	6,4	7,3e ⁻⁷	496
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C ₂₂ H ₁₂	276,33	1,9e ⁻⁴	solúvel	6,6	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	C ₂₂ H ₁₄	278,35	5,1e ⁻⁴	solúvel	6,7	3,7e ⁻¹⁰	-
Benzo(g,h,i)perileno	C ₂₂ H ₁₂	276,33	5,5e ⁻³	solúvel	7,0	6,0e ⁻⁸	-

Nos solos ou sedimento, a maioria dos HPA é mais susceptível a fixação na matéria orgânica por serem hidrofóbicos, se particionando da fase aquosa para a fase particulada [15]. Ou seja, o material particulado suspenso (MPS) tem forte capacidade de adsorção dos HPA. Isso se explica também observando os valores de coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) (expressos em logaritmo na tabela 3.1). Quando maior o valor deste parâmetro, a solubilidade em água reduz e, conseqüentemente, a adsorção do hidrocarboneto à matéria orgânica presente no solo ou sedimento aumenta. Conseqüentemente, o sedimento marinho ou lacustre (advindo deste MPS) é considerado

reservatório final dos HPA, tornando este material uma valiosa fonte de informações a respeito do ambiente [32].

Devido à estabilidade química, os HPA de alta massa molecular (HMM, 4 a 6 anéis) permanecem com suas estruturas químicas inalteradas por longos períodos. Consequentemente, são utilizados em diversos estudos, demarcando características ambientais [33,34]. No entanto, os de baixa massa molecular (LMM, 2 a 3 anéis) também são utilizados para diagnosticar a saúde dos ambientes principalmente em relação à contaminação por derrames de óleo recentes (Tabela 3.1) [24].

Nos últimos anos, parte da comunidade científica tem direcionado uma atenção especial a dezesseis HPA prioritários por serem considerados carcinogênicos e mutagênicos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), sendo o benzo(a)pireno listado como o mais cancerígeno para humanos [31]. Sendo assim, os HPA de quatro a sete anéis são altamente mutagênicos e carcinogênicos, enquanto que os de dois ou três anéis são menos mutagênicos, porém podem ser altamente tóxicos [27]. A Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC) determinou que o BaP é um composto do Grupo 1 - carcinogênico para humanos, enquanto o *DahA* foi classificado como Grupo 2A - possivelmente carcinogênico para humanos, e BaA, CRI, BbF, BkF, IcdP como B2 - provável carcinogênico humano [2].

Os HPA estão entre os poluentes mais difundidos no ambiente marinho, são tóxicos para todos os seres vivos, podendo causar em seres humanos problemas respiratórios, prejudicar a função pulmonar e causar bronquite [4,35]. Consequentemente, a toxicidade dos HPA representa uma ameaça potencial para organismos mais sensíveis [36].

Alguns dos compostos detectados em organismos bivalves podem trazer sérios problemas a saúde destes. O fenantreno é frequentemente usado como modelo para o estudo do metabolismo [36-39]. Embora não seja carcinogênico e mutagênico, tem se mostrado tóxico para vários animais marinhos [37]. Estudos mostraram que o FEN induz estresse oxidativo, imunossupressão e genotoxicidade em moluscos, além de alterações moleculares nos níveis de genes transcricionais [36]. Quando se fala em estresse oxidativo, moluscos bivalves podem gerar espécies reativas de oxigênio (ROS) por biotransformação. Em condições normais, as ROS são mantidas em um nível baixo. No entanto, aumentos no nível de ROS celular podem causar uma mudança no equilíbrio entre a oxidação e a antioxição; e induzir dano oxidativo a lipídios, proteínas e DNA [40].

Outro composto muito perigoso é o pireno. Os efeitos celulares do pireno incluem alterações de respostas imunológicas, no sistema antioxidante e efeitos neurotóxicos. Além disso, o pireno pode causar estresse oxidativo grave e danos no DNA, reduzir significativamente a reprodução e estimular alterações no comportamento em organismos marinhos [40]. Os HPA podem penetrar facilmente nas membranas biológicas; sendo bioacumulados de forma rápida e, como poluentes orgânicos persistentes, podem aumentar as preocupações com a saúde mesmo várias décadas após a exposição [36].

Os efeitos tóxicos destes compostos podem resultar em alterações no sistema imunológico de moluscos bivalves, sendo os marcadores absorvidos por estes seres [41]. Neste sentido, os organismos bivalves são considerados por alguns autores [23,42,43] excelentes biomonitores de poluição marinha por serem organismos filtrantes que bioacumulam, com eficiência, poluentes presentes no ambiente onde vivem. A análise de concentrações de sedimentos pode dar informações sobre os níveis de contaminação, mas não sobre os HPA assimilados pelos organismos. Prontamente, apenas a fração dissolvida está disponível para os organismos, mas sua baixa solubilidade em água dificulta a determinação de sua concentração. Ao contrário da análise química em água e sedimento, a utilização de bivalves traz vantagens na avaliação da poluição no ambiente aquático como: detecção do poluente, biodisponibilidade e acúmulo, e os efeitos tóxicos.

3.2.2 HPA em ambientes aquáticos

Nas últimas décadas, o aumento da poluição por HPA no meio aquático é motivo de grande preocupação. Estes compostos, gerados a partir de atividades naturais e antropogênicas, são transportados para águas receptoras através de deposição atmosférica seca e úmida, escoamento superficial, efluentes industriais e esgoto sanitário, e podem ter um impacto negativo na qualidade dos ambientes aquáticos, pois são caracterizados por persistência, toxicidade, capacidade de transporte ambiental de longo alcance e propensão a se acumular nos tecidos vegetais e animais [44].

HPA foram diagnosticados em seis diferentes variações de tamanho (10–15, 15–20, 20–25, 25–30, 30–35 and 35–40 mm) de moluscos bivalves conhecidos como sururu (*Mytella charruana*) e coletados na Lagoa Mundaú, Brasil [4]. Estes organismos foram coletados em três épocas diferentes: julho/2006, outubro/2007 e fevereiro/2008. Neles, foram diagnosticados 16 HPA considerados prioritários pela USEPA. A concentração

média de HPA foi de 41,4 a 52,5 ng g⁻¹ (massa seca). Os organismos de maior tamanho acumularam HPA de baixa massa molecular (2–3 anéis: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno), enquanto os menores acumularam maiores concentrações de HPA de alta massa molecular (4–6 anéis: benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)anthracene e benzo(g,h,i)perileno). Os moluscos de 30–35 mm acumularam maiores quantidades de HPA, em particular fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno. Os autores relataram que o metabolismo pode explicar este padrão, porque os HPA de HMM podem ser metabolizados mais rapidamente do que os de LMM devido a diferenças na afinidade enzimática.

Foram realizadas análises de HPA em ostras de 18 estações de coletadas no mar de Yatsushiro, oeste do Japão [45]. Os HPA foram detectados em todas as amostras analisadas. Dezesete das 18 amostras apresentaram concentrações médias de HPA de $19 \pm 3,9$ ng g⁻¹ (massa úmida), caracterizado, segundo os autores como *background* de poluição. Do total de HPA, fenantreno (19%), fluoreno (19%) e pireno (16%) foram os HPA dominantes nestas amostras. Mas, as amostras localizadas na baía de Tanoura apresentaram Σ HPA que variaram de 57 a 350 ng g⁻¹ (média = 210 ng g⁻¹), sendo que fluoreno, pireno e benzo(b)fluoranteno foram os HPA dominantes em 30; 18; e 14% do total de HPA nas amostras. Esta estação é mais próxima a costa e os autores indicaram fontes de contaminação pontual. Nas amostras da estação D foram quantificadas os HPA benzo(a)pireno e benzo(g,h,i)perileno com 2,7% e 1,8% do total dos HPA destas amostras.

A ocorrência generalizada e o acúmulo de HPA no ambiente tem se tornado questão de saúde global por seus efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Sendo assim, foram analisados dados da concentração e distribuição de HPA em água superficial, sedimentos e peixes (*Clarias gariepinus*) coletados em um rio de importância ecológica e econômica para o Sudeste da Nigéria, o rio Ovia [9]. Este rio é frequentemente contaminado através do descarte de efluentes urbanos e industriais. Os HPA foram detectados nas três matrizes. Em peixes, foram observados alguns dos HPA considerados com maior potencial carcinogênico como: benzo(a)pireno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)antraceno e criseno.

O estuário do rio Vaza-Barris é um ambiente de grande circulação turística, principalmente a partir de embarcações. Sendo assim, foram apresentados dados da quantificação de HPA em sedimentos superficiais nesta área de Sergipe [46]. As

concentrações dos HPA variaram de $< \text{LD}$ a $410,39 \text{ ng g}^{-1}$ (período chuvoso) e $< \text{LD}$ a $337,14 \text{ ng g}^{-1}$ (período seco). Das 13 amostras coletadas, 69,23% indicaram que as amostras possuem características de aporte pirolítico, 29,23% apontaram fonte petrogênica e apenas 1,54% como oriunda da combustão de biomassa. Algumas amostras apresentaram mistura de fontes. O estuário do rio Vaza-Barris possui um alto fluxo de embarcações de pequeno a médio porte, e é um local de turismo.

Um total de 46 hidrocarbonetos policíclicos (21 parentais e 25 alquilados) foram determinados na água do mar, sedimentos superficiais e ostras da área costeira de Dalian, norte da China em 15 pontos de coleta (1 industrial, 2 urbanos e 12 rurais) em janeiro (inverno) e agosto (verão) de 2010 [47]. Na água do mar o somatório das concentrações ($\sum_{46}\text{HPA}$) no verão variou de 136 a 621 ng L^{-1} , com o valor médio de $357 \pm 128 \text{ ng L}^{-1}$. Os HPA parentais apresentaram ($\sum_{21}\text{HPA}$) entre 76,6 e 384 ng L^{-1} no inverno e 30,1 a 746 ng L^{-1} no verão. As maiores concentrações encontradas nas águas do mar, tanto no inverno quanto no verão, foram quantificadas em área industrial, sendo próximo a um local de derramamento de óleo. Nos sedimentos, a soma das concentrações ($\sum_{46}\text{HPA}$) no inverno variou de 172 a 4.700 ng g^{-1} , com o valor médio de $1140 \pm 1.250 \text{ ng g}^{-1}$ (massa seca) e no verão entre 71,1 a 1.090 ng g^{-1} , com o valor médio de $196 \pm 258 \text{ ng g}^{-1}$ (massa seca). Nas ostras, a soma das concentrações ($\sum_{46}\text{HPA}$) no inverno variou de 60,0 a 129 ng g^{-1} , com o valor médio de $89,2 \pm 20,8 \text{ ng g}^{-1}$ (massa seca) e no verão entre 72,8 a 216 ng g^{-1} , com o valor médio de $129 \pm 40,7 \text{ ng g}^{-1}$ (massa seca). Não foram encontradas correlações significantes entre a concentração total dos HPA, peso, comprimento ou conteúdo lipídico, sendo este resultado relacionado ao curto tempo de residência do HPA nos organismos marinhos estudados ou a fatores não conhecidos.

HPA foram quantificados em águas superficiais do estuário do rio Japaratuba, estado de Sergipe [48]. Observou-se que as concentrações totais de HPA apresentaram diferenças significativas na comparação dos períodos de coleta. No período seco, os níveis de HPA variaram de 4 a 17 ng L^{-1} , enquanto que no período chuvoso de 12 a 119 ng L^{-1} . Os autores relacionaram os resultados encontrados a fenômenos tais como: fotodegradação, o aumento da temperatura, biodegradação dos HPA ou deposição no material particulado através do fenômeno das marés. A maior parte das amostras no período chuvoso apresentaram fontes pirogênicas (queima de biomassa), enquanto uma mistura de fontes foi observada no verão. Os riscos ecológicos calculados associado aos HPA mostraram um grau moderado com maior contribuição dos HPA de 4 anéis.

A distribuição espaço-temporal dos 16 HPA prioritários em 12 amostras, tanto de água, quanto de sedimento superficial no lago Guchenghu e no canal de Wushen, ambos adjacentes, serviram para avaliar o perfil de contaminação da área [44]. Os HPA de dois e três anéis foram os compostos predominantes na água, enquanto os HPA de 4 a 6 anéis dominaram o sedimento, em ambos os locais, a montante e a jusante. Nas águas, as concentrações dos HPA variaram de 184 a 365 ng L⁻¹ com um valor médio de 280 ng L⁻¹ (período de verão) e 410 a 1.160 ng L⁻¹ com um valor médio de 727 ng L⁻¹ (período de inverno). As concentrações dos HPA foram significativamente maiores no inverno do que no verão ($p < 0,001$), sendo explicadas a partir da luz do sol mais forte e a temperatura mais alta no verão que, provavelmente, aumentaram a possibilidade de fotodegradação dos HPA nas amostras de água. Já as concentrações totais de HPA nos sedimentos variaram de 86,7 a 1.790 ng g⁻¹ com um valor médio de 424 ng g⁻¹ (massa seca, período verão) e 184 a 3.140 ng g⁻¹ com um valor médio de 946 ng g⁻¹ (massa seca, período inverno), sendo que as concentrações de inverno foram significativamente maiores que no verão ($p < 0,05$) em todos os locais de coleta. Para os autores, isto pode ser resultado da mistura e/ou diluição dos HPA nos sedimentos durante a estação chuvosa. Além disso, temperaturas mais altas no verão podem ter acelerado a degradação microbiana dos HPA nos sedimentos. Os resultados das razões diagnósticas indicaram que os HPA nos sedimentos provinham principalmente de fontes pirogênicas.

3.2.3 Fontes dos HPA

A ocorrência dos HPA é relacionada aos tipos de síntese ao qual eles são associados, sendo os processos de combustão incompleta de matéria orgânica, atividades antropogênicas e diagênese as principais fontes [49]. Dentre elas, as que mais produzem HPA são as fontes pirogênicas (incêndios florestais, queima de combustíveis fósseis, combustão de biomassa, fumo e produção de alimentos defumados) e petrogênicas (despejo de efluentes urbanos e industriais sem tratamento prévio, exploração e vazamento de petróleo e derivados) [7,49]. Os HPA com 2 ou 3 anéis geralmente são formados em baixas temperaturas, como na produção de combustíveis fósseis em refinarias de petróleo; ou maior tempo, como na formação de petróleo. Por outro lado, HPA de 4 a 6 anéis são produzidos por combustão incompleta em altas temperaturas [29,44,50]. No geral, os HPA petrogênicos consistem principalmente de dois ou três

anéis, enquanto os HPA pirogênicos são frequentemente caracterizados por quatro a seis anéis aromáticos [51].

O óleo cru possui 90% de HPA alquilados. Estes, são classificados de acordo com o número de anéis parentais e o número de carbonos substituintes alquilados [47]. Já os HPA parentais de menores massas moleculares (LMM) ocorrem predominantemente na fase gasosa e não persistem por longo tempo no ambiente, enquanto que os de HMM se associam geralmente ao MPS em água e, com o tempo, são depositados em sedimentos, levando maior tempo de degradação, podendo ser transferidos para a biota [6,15]. Os HPA de quatro anéis podem ser encontrados entre a fase vapor ou particulada, dependendo da temperatura atmosférica [31]. Devido à diferença na estabilidade, solubilidade e absorção, as concentrações de HPA mudam durante o processo de migração, assim, os HPA parentais, com estabilidades relativamente altas e massas moleculares semelhantes foram escolhidos para serem determinados neste trabalho. As razões dos isômeros dos HPA antraceno/(antraceno + fenantreno) e fluoranteno/(fluoranteno + pireno), por exemplo, têm sido amplamente utilizadas para analisar as fontes de HPA parentais (Tabela 3.2).

Tabela 3.2. Razões diagnósticas e seus valores tipicamente relatados para processos específicos.

Razão dos HPA	Faixa de valor	Fonte
FLT/(FLT+PIR)	< 0,4	Petrogênica
	0,4 – 0,5	Pirogênica (combustão de combustíveis fósseis)
	> 0,5	Pirogênica (combustão de grama, madeira ou carvão)
ANT/(ANT+FEN)	< 0,1	Petrogênica
	> 0,1	Pirogênica
Σ LMM/ Σ HMM	< 1	Pirogênica
	> 1	Petrogênica
BbF/BkF	> 0,6	Pirogênica a partir de emissão de diesel
BaA/(BaA + CRI)	0,2 – 0,35	Combustão de carvão
	> 0,35	Emissão veicular
	< 0,2	Petrogênica
	> 0,35	Combustão

Σ LMM = soma dos HPA de menores massas moleculares (considerando de 2 a 3 anéis);

Σ HMM = soma dos HPA de maiores massas moleculares (considerando de 4 a 6 anéis).

Estas razões envolvem pares de isômeros de HPA e/ou propriedades físico-químicas similares [5]. Além disso, são baseadas em diferenças no calor de formação nos mesmos isômeros de mesma massa molecular.

Os processos pirogênicos são reações rápidas que formam isômeros menos estáveis (o produto cinético). A diagênese favorece o isômero mais estável (o produto termodinâmico) aumentando o tempo de reação [4]. Isso ocorre porque diferentes processos podem produzir conjuntos semelhantes de HPA e a proporção relativa destes, de uma única fonte, pode ser influenciada notavelmente pelas condições de combustão [52]. No entanto, é possível determinar os processos que geram os compostos, apesar das dificuldades devido à possível coexistência de várias fontes [23].

Individualmente [44]:

(a) Benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno, pireno, fluoranteno e antraceno são formados a partir da combustão de carvão/biomassa e emissão de navios/veículos;

(b) Antraceno e pireno são produtos típicos da combustão de madeira/carvão;

(c) Benzo(a)pireno não é encontrado em produtos petrolíferos e geralmente é usado como um indicador de fontes de combustão de carvão e veículos;

(d) Benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno estão relacionados com emissões de motores;

(e) Indeno(1,2,3-cd)pireno, fenantreno, acenaftileno e benzo(a)antraceno são atribuídos à combustão de gasolina e diesel;

(f) Indeno(1,2,3-cd)pireno, fenantreno e benzo(a)antraceno podem ser reportados como resultado da exaustão de diesel e combustão de gás natural;

(g) acenaftileno e fenantreno são tipicamente emitidos de carvão ou combustão de combustíveis fósseis;

(h) Acenafteno e naftaleno vêm da produção relacionada ao alcatrão de carvão;

(i) Acenafteno, derivado de alcatrão de carvão, também é usado na produção de inseticidas e fungicidas;

(j) Criseno é identificado como um HPA característico de partículas emitidas pela combustão de gás natural.

3.2.4 Risco ecológico associado aos HPA em água e sedimento

Devido ao seu potencial de bioacumulação, persistência, toxicidade e capacidade de transporte ambiental de longo alcance, os HPA são motivo de preocupação para os cientistas, gestores de qualidade ambiental e governamentais; e a avaliação de suas concentrações e de seu risco ecológico em uma região é de grande importância [53]. Portanto, o quociente de risco (do inglês *risk quotient* – RQ) pode ser utilizado com o objetivo de avaliar o risco de exposição da biota aquática aos HPA no ambiente [20,27,48,54].

Desenvolvido por Kalf, Crommentuijn e Plassche (1997) [54] e aprimorado por Cao *et al.* (2010) [27], os cálculos para tais respostas podem ser feitos com base nos 16 HPA prioritários, levando em consideração os fatores de equivalência tóxicos (do inglês, *Toxic Equivalency Factors*, TEFs). O quociente de risco (RQ) é a razão entre a concentração ambiental de determinados HPA e os correspondentes valores de qualidade (do inglês *Quality Values*, QV) destes no meio.

As concentrações máximas permitidas (do inglês *Maximum Permissible Concentrations*, MPCs) são concentrações acima das quais o risco de efeitos adversos é considerado inaceitável. Já as concentrações consideradas insignificantes (do inglês *Negligible Concentrations*, NCs) são definidas como o MPC/100 e levam em consideração possíveis efeitos de toxicidade combinada devido à presença de outras substâncias [54] (Equações 1 a 3; Tabela 2.3).

Equações 1, 2 e 3.

$$RQ = \frac{C_{HPA}}{C_{QV}} \quad (1)$$

$$RQ_{NCs} = \frac{C_{HPA}}{C_{QV(NCs)}} \quad (2)$$

$$RQ_{MPCs} = \frac{C_{HPA}}{C_{QV(MPCs)}} \quad (3)$$

Tabela 3.3. Fatores de equivalência tóxicos (TEF) para cada HPA, bem como os valores médios dos $RQ_{(NC)}$ e $RQ_{(MPC)}$ em água e sedimento.

Composto	TEF	Água ($ng\ L^{-1}$)		Sedimento ($ng\ g^{-1}$)	
		NCs	MPCs	NCs	MPCs
Naftaleno	0,001	12	1200	1,4	140
Acenafteno	0,001	0,7	70	1,2	120
Acenaftileno	0,001	0,7	70	1,2	120
Fluoreno	0,001	0,7	70	1,2	120
Fenantreno	0,001	3,0	300	5,1	510
Antraceno	0,001	0,7	70	1,2	120
Fluoranteno	0,01	3,0	300	26	2.600
Pireno	0,001	0,7	70	1,2	120
Benzo(a)antraceno	0,1	0,1	10	3,6	360
Criseno	0,01	3,4	340	107	10.700
Benzo(k)fluoranteno	0,1	0,1	10	3,6	360
Benzo(b)fluoranteno	0,1	0,4	40	24	2.400
Benzo(a)pireno	1,0	0,5	50	27	2.700
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,1	0,4	40	27	2.700
Dibenzo(a,h)antraceno	1,0	0,5	50	59	5.900
Benzo(g,h,i)perileno	0,01	0,3	30	75	7.500
Σ HPA	-	27,2	2720	364,7	36.470

Os quocientes de risco apresentados por determinados HPA (individualmente) calculados como a equação (1), onde C_{HPA} é a concentração de determinado HPA no meio e o C_{QV} está associado aos valores de qualidade (QV) deste HPA no meio. Para as equações (2) e (3), os RQs, quando específicos para cada QV (NCs ou MPCs) se tornam RQ_{NCs} e RQ_{MPCs} , onde $C_{QV(NCs)}$ e $C_{QV(MPCs)}$ estão relacionados com os valores qualitativos dos NCs e MPCs no meio. Ambos os valores são cientificamente baseados em limites de risco [27,48]. No entanto, isto só pode ser usado para acessar o risco ecológico de 10 (naftaleno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno) dos 16 HPA prioritários [54].

Para adicionar os outros 6 (acenaftileno, acenafteno, fluoreno, benzo(b)fluoranteno, pireno e dibenzo(a,h)antraceno), Cao *et al.* (2010) [27] usou os TEF para cada HPA, deduzindo NCs e MPCs para estes 6 HPA. Os TEF foram utilizados porque representavam os fatores de equivalência tóxica dos 16 HPA individuais (Tabela

2.3), e se diferentes HPA individuais apresentassem os mesmos TEF, seria verdade que a suas toxicidades seriam semelhantes entre si, ou seja, para os autores, a toxicidade de acenaftileno, acenafteno, fluoreno e pireno ($TEF = 0,001$) são similares as do antraceno ($TEF = 0,001$), enquanto que para o benzo(b)fluoranteno ($TEF = 0,1$) é similar ao benzo(a)antraceno ($TEF = 0,1$) e o dibenzo(a,h)antraceno ($TEF = 1,0$) é similar ao benzo(a)pireno ($TEF = 1,0$). Assim, com todos os $C_{QV(NCs)}$ e $C_{QV(MPCs)}$ conhecidos, os $RQ_{\Sigma HPA(NCs)}$ e $RQ_{\Sigma HPA(MPCs)}$ foram definidos pelas equações (4), (5) e (6).

Equações 4, 5 e 6.

$RQ_{\Sigma HPA} = \frac{C_{\Sigma HPA}}{C_{QV(\Sigma HPA)}} \quad (4)$
$RQ_{\Sigma HPA(NCs)} = \frac{C_{\Sigma HPA}}{\Sigma C_{QV(NCs)}} \quad (5)$
$RQ_{\Sigma HPA(MPCs)} = \frac{C_{\Sigma HPA}}{\Sigma C_{QV(MPCs)}} \quad (6)$

Nestas, somente o risco ecológico do ΣHPA foi considerado, enquanto o risco ecológico de HPA individuais é negligenciado. Assim, uma nova classificação de riscos baseada no ΣHPA foi sugerida. Em princípio, $RQ_{NCs} < 1,0$ indica que o HPA isolados pode ser provavelmente negligenciado, enquanto que $RQ_{MPCs} > 1,0$ indica que o HPA isolado foi muito severo e algum controle e remediação precisa ser efetuado. No caso de $RQ_{(NCs)} > 1,0$ e $RQ_{(MPCs)} < 1,0$, indica que a contaminação dos HPA individuais está em níveis intermediários e algumas medidas de controle ou ações corretivas precisam ser tomadas. Outras deduções importantes podem ser visualizadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Classificação de risco de HPA individuais e ΣHPA .

HPA individuais			ΣHPA	
	$RQ_{(NCs)}$	$RQ_{(MPCs)}$	$RQ_{\Sigma HPA(NCs)}$	$RQ_{\Sigma HPA(MPCs)}$
Livre de risco	0		Livre de risco	0
			Baixo risco	$\geq 1; < 800$
Risco moderado	≥ 1	< 1	Risco moderado ₁	≥ 800
			Risco moderado ₂	< 800
Alto risco		≥ 1	Alto risco	≥ 800

Portanto, baseados nestes índices, pode-se prever um diagnóstico mais completo sobre o comportamento dos HPA no ambiente em estudo, revelando o potencial para que medidas corretivas sejam tomadas pelos órgãos ambientais competentes.

3.2.5 Fator de bioacumulação (BAF)

A ingestão de presas, detritos e sedimentos também é importante para o acúmulo de HPA por organismos bivalves; no entanto, os fatores que determinam a fração biodisponível que será acumulada a partir dos materiais ingeridos parecem ser mais complexos e pouco conhecidos [4]. A bioacumulação é a absorção e retenção de compostos químicos biodisponíveis a partir de todas as fontes externas (água, alimentos, substratos, ar, entre outros) [55]. Mas, para a bioacumulação ocorrer, a taxa de absorção (*uptake*) do composto químico deve ser maior que sua taxa de perda (depuração) a partir do organismo.

Portanto, a absorção de um contaminante é governada pela sua biodisponibilidade, e os organismos são frequentemente enriquecidos com HPA de LMM em relação ao sedimento, por basicamente três motivos: (1) a solubilidade dos compostos aromáticos diminui à medida que aumenta o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}); (2) contaminantes hidrofóbicos, como os HPA, tendem a adsorver rapidamente nas partículas; (3) a solubilidade do HPA diminui com o aumento da MM, por isso, os HPA de LMM são preferencialmente dissolvidos, enquanto os compostos de HMM são preferencialmente adsorvidos ou associados às partículas [24]. Então, para avaliar o destino do contaminante, a biodisponibilidade dos hidrocarbonetos adsorvidos pelo sedimento ou dissolvidos nas águas pode ser estimada pelo cálculo do fator de bioacumulação (BAF) [6] (Equação 7).

Equação 7.

$$BAF = \frac{C_{organismo}}{C_{sedimento\ ou\ água}}$$

Onde,

BAF = fator de bioacumulação

$C_{organismo}$ = concentração dos contaminantes no organismo

$C_{sedimento\ ou\ água}$ = concentração dos contaminantes no sedimento ou na água

Esta equação é calculada para estimar o acúmulo de contaminantes por organismos a partir do sedimento ou água e é definida como a razão entre a concentração encontrada no organismo e a concentração encontrada no sedimento ou na água [24].

3.2.6 Técnicas empregadas na análise de HPA

O uso do espectrômetro de massas no modo Tandem ou MS-MS é uma poderosa ferramenta de triagem de compostos em amostras de grande complexidade, permitindo a sua identificação inequívoca, com uma redução de *background*, alta sensibilidade e seletividade. Assim, a partir da configuração GC-MS/MS, os compostos podem ser separados e monitorados pela incorporação de dois filtros de massas quadrupolares (Q_1 e Q_3) e uma célula de colisão (Q_2) na separação das massas [56,57].

A partir dessa configuração e as respectivas combinações, é possível obter uma variedade de espectros de massas ajustando o modo de análise de cada quadrupolo (Q_1 e Q_3). No primeiro quadrupolo (Q_1), um íon precursor de uma fragmentação inicial por ionização por elétrons é selecionado e induzido à outra fragmentação em uma célula de colisão (*collision induced decomposition*, CID) (Q_2). Na célula de colisão podem ocorrer fragmentações diferenciais quando o íon precursor é acelerado contra o gás contido nela. Quanto maior a velocidade com que esse íon é acelerado, maior será a energia da colisão e, conseqüentemente, mais fragmentação ocorrerá. A determinação das melhores EC é realizada através da análise comparativa da intensidade do sinal obtido referente a cada energia. As colisões são realizadas utilizando átomos gasosos ou moléculas, como nitrogênio, hélio ou argônio, a partir do íon precursor [58]. O segundo quadrupolo (Q_3) separa os íons produzidos da segunda fragmentação. Em misturas complexas, estes íons produtos podem provar de forma mais clara a presença de compostos conhecidos. Desta maneira, o composto pode ser detectado sem a necessidade de um preparo de amostra muito complexo, ou seja, aumentando seletividade e detectabilidade, favorecendo a aplicação em análise de traços.

3.3 OBJETIVOS

3.3.1 Objetivo Geral

- Diagnosticar se há contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nas amostras ambientais água, sedimento e ostras (*Crassostrea* sp.) do sistema estuarino Sergipe-Poxim.

3.3.2 Objetivos Específicos

- Diagnosticar o risco ecológico que os HPA apresentam quando presentes em água e sedimento deste sistema;
- Indicar qual a fonte prioritária destes compostos nas matrizes água, sedimento e ostras (*Crassostrea* sp.);
- Apresentar dados de como o efeito da maré pode influenciar no comportamento dos HPA na água do sistema;
- Determinar a disponibilidade dos HPA nas ostras a partir do sedimento e da água.

3.4 MATERIAIS E MÉTODOS

3.4.1 Reagentes, Padrões e Soluções padrão

Neste estudo foram usados os solventes: *n*-hexano (95,0%, grau HPLC – Macron, Estados Unidos) e diclorometano (99,9%, HPLC/Spectro – Tedia, Estados Unidos). Os reagentes sólidos foram óxido de alumínio (Al_2O_3) 50-200 *mesh* (Sorbent technologies, Estados Unidos), sílica gel (SiO_2) 70-230 *mesh* (Sigma-Aldrich, Estados Unidos), e sulfato de sódio anidro (Sigma-Aldrich, Estados Unidos). Os padrões foram: padrão interno *p*-Terphenyl- d_{14} (pTer- d_{14}) (AccuStandard em diclorometano $501,2 \text{ mg L}^{-1}$), solução de 16 HPA [(naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno - AccuStandard, em diclorometano:benzeno (1:1) $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$)] e solução de padrões subrogados naftaleno- d_8 (NAF- d_8), acenafteno- d_{10} (ACENA- d_{10}), fenantreno- d_{10} (FEN- d_{10}), criseno- d_{12} (CRI- d_{10}) e perileno- d_{12} (PER- d_{12}) que foram adquiridos da AccuStandard em diclorometano $4000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$, todos certificados. Todas as soluções de trabalho foram feitas a partir das soluções estoque, sendo conservadas sob refrigeração por até 15 dias. Antes do uso, óxido de alumínio e a sílica gel foram ativados e sulfato de sódio foi calcinado, em mufla a 400°C , ambos por 4 h. A curva analítica de cada HPA foi construída em solvente *n*-hexano com 5 pontos, variando de 1 a 50 ng mL^{-1} .

3.4.2 Ativação do cobre

Pedaços de cobre foram submersos em uma solução de HCl 10% e submetidos a ultrassom por 30 min. Posteriormente, a solução de HCl foi descartada e os fios foram enxaguados com metanol, acetona, diclorometano e *n*-hexano, respectivamente. Os fios de cobre foram armazenados sob refrigeração e submersos em *n*-hexano até utilização.

3.4.3 Desenvolvimento das condições cromatográficas e espectrométricas

Inicialmente, foi utilizada uma solução conjunta em *n*-hexano ($2,0 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$) dos 16 HPA prioritários para o desenvolvimento do método cromatográfico e espectrométrico no modo Scan (Q3 Scan). Assim, foi utilizada a ionização por elétrons a 70 eV para

obtenção dos espectros de massas dos íons totais, e foram obtidos dois cromatogramas e o de melhor resolução foi o selecionado para a continuação do trabalho. Posteriormente, usou-se uma solução somada aos cinco padrões subrogados e um padrão interno, totalizando 22 compostos para o desenvolvimento das condições no modo de monitoramento de múltiplas reações (MRM). Sendo assim, um íon precursor (p1) foi selecionado e um banco de dados foi criado para definir os parâmetros de análise massas-massas (MS/MS) no modo MRM, entre elas, escolha das transições e suas respectivas energias de colisão (EC). Sendo assim, as EC foram otimizadas em dez condições: 18, 21, 24, 27, 30, 33, 36, 39, 42 e 45 eV. A solução foi injetada nos dez métodos e as três melhores transições e suas respectivas EC foram selecionadas automaticamente pelo sistema do equipamento.

3.4.4 Condições Cromatográficas e Espectrométricas

Para análise dos HPA foi utilizado um Cromatógrafo modelo GC-2010 plus, acoplado ao espectrômetro de massas triplo quadrupolo modelo GCMS-Tq8040 (GC-MS Shimadzu – Quioto, Japão), equipado com auto-amostrador Comb Pal (AOC 5000 plus) e coluna capilar SBL-5MS (5% difenil 95% dimetilpolisiloxano; 30 m, 0,25 mm ID e 0,25 µm de espessura do filme; Supelco, EUA). As condições cromatográficas foram definidas como segue: temperatura do injetor em 300 °C, em modo *splitless*; temperatura da interface em 300 °C; temperatura da fonte de íons em 280 °C e fluxo do gás móvel hélio (99,995% de pureza) de 1,2 mL min⁻¹. A decomposição induzida por colisão (CID) foi realizada usando gás argônio (99,999% de pureza). A temperatura do forno iniciou a 40 °C (1,0 min), seguido por taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ até 150 °C (0 min), 10 °C min⁻¹ até 220 °C (1,0 min); 5 °C min⁻¹ até 245 °C (0 min); e 10 °C min⁻¹ a 300 °C (7,0 min). O volume de injeção foi 1,0 µL. A análise dos resultados foi realizada usando o programa *GC Solution* e biblioteca NIST. As análises foram realizadas em modo de monitoramento de reações múltiplas (MRM).

3.4.5 Extração dos HPA

3.4.5.1 Extração de HPA em Sedimentos Superficiais e Ostras (*Crassostrea* sp.)

Para a garantir a qualidade das extrações, inicialmente foram adicionados os padrões subrogados (em hexano: 25 μL da solução de 1,0 ng mL^{-1}) nos sedimentos e ostras, ambos liofilizados. Após a adição, a amostra ficou em repouso por 30 minutos sob temperatura ambiente para melhor interação dos padrões e secagem do solvente. Os HPA foram extraídos utilizando ultrassom com 6,0 mL de diclorometano ($n = 3$, 30 min cada replicata) a partir de 5,0 g (massa seca) da amostra de sedimentos superficiais ou 2,0 g (massa seca) das amostras de ostras. Ao extrato foi adicionado cobre ativado para remoção de enxofre elementar. Este extrato foi evaporado ($< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, baixa pressão e 80 rpm) até aproximadamente 2 mL. Depois da pré-concentração, 8,0 mL de *n*-hexano foi adicionado ao extrato e este foi evaporado novamente ($< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, baixa pressão e 80 rpm) até aproximadamente 2 mL. Os HPA foram isolados por eluição em coluna aberta (30,0 cm de comprimento e 1,0 cm de largura) do extrato orgânico contendo 2,0 g de sulfato de sódio (1,0 g na base e 1,0 g no topo da coluna), 1,0 g de óxido de alumínio (desativado a 2% com água ultrapura) e 2,0 g de sílica gel (desativada a 5% com água ultrapura). A primeira fração (F1) foi eluída com 8,0 mL de *n*-hexano para a coleta dos hidrocarbonetos alifáticos (não usada neste estudo). Para a segunda fração (F2), a eluição com 20,0 mL da mistura de solventes diclorometano/*n*-hexano (v/v, 1:1) foi utilizada. A fração F2, contendo os HPA, foi evaporada ($< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, baixa pressão e 80 rpm) e 25,0 μL do padrão interno em concentração de 1,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ foi adicionado. O extrato final (1,0 mL) foi transferido para um frasco de vidro apropriado e estocado em refrigerador até análise cromatográfica por GC-MS/MS. Este procedimento foi adaptado de Barbosa *et al.*, 2016 [59].

3.4.5.2 Extração de HPA em Águas

Para a garantir a qualidade das extrações, inicialmente foram adicionados os padrões subrogados (em hexano: 25 μL da solução de 1,0 ng mL^{-1}) e, através da extração líquido-líquido (LLE), os HPA foram extraídos com *n*-hexano ($n = 3$, 50,0 mL cada replicata) a partir de 2,0 L das amostras de águas superficiais filtradas. Posteriormente, o solvente foi evaporado ($< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, baixa pressão e 80 rpm) e 25,0 μL do padrão interno em concentração conhecida foi adicionado antes da extração. O extrato final (1,0 mL) foi transferido a um frasco de vidro e estocado em refrigerador até análise cromatográfica

em GC-MS/MS. Vale ressaltar que brancos de frascaria foram feitos usando a mesma metodologia [60].

3.4.6 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas com os softwares Statistica 7.0 e Excel 2016. A PCA e o Coeficiente de correlação de Pearson foram usados para determinar a relação entre variáveis de estudo, suas distribuições e sazonalidades, bem como para comparar os resultados das matrizes de forma individual e em conjunto.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Desenvolvimento das condições cromatográficas e espectrométricas

Na primeira etapa de desenvolvimento das condições cromatográficas, foram obtidos dois cromatogramas no modo de varredura total. As programações de temperatura foram testadas a fim de obter a melhor resolução na análise simultânea dos 16 HPA (Tabela 3.5 e Figura 3.3). Observa-se nos cromatogramas que os últimos picos se apresentam alargados e alguns com perda de resolução. Os HPA de HMM e, conseqüentemente, maiores PE, levam um tempo relativamente longo de eluição na coluna, favorecendo os equilíbrios entre a fase móvel e estacionária, aumentando o tempo de saída da coluna e provocando o alargamento do pico.

Alguns dos 16 HPA desse trabalho possuem semelhança estrutural significativa e em sua maioria são isômeros: (fenantreno e antraceno); (fluoranteno e pireno); (benzo[a]antraceno e criseno); (benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno); e (indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[g,h,i]perileno). Essa característica é observada nos cromatogramas apresentados, nos quais alguns picos apresentam coeluição parcial (Figura 3.3).

Geralmente, o controle da temperatura da coluna é essencial para obter boa separação em GC, assim, uma programação com taxa de aquecimento menor em uma determinada faixa de tempo pode melhorar a separação dos picos. No cromatograma A (método A), no qual a taxa de aquecimento é maior em menor tempo de corrida (tempo de análise = 27,5 min), os picos 14 (indeno[1,2,3-cd]pireno) e 15 (dibenzo(a,h)antraceno) apresentam uma coeluição bem significativa, ao passo que no método B (cromatograma B) (diferente programação de temperatura) houve uma melhor separação para todos os compostos. Portanto, o método que permitiu a melhor separação dos 16 HPA foi o Método B, pois os picos 14 e 15 estão um pouco mais separados, este foi selecionado para o desenvolvimento do método espectrométrico MRM (MS-MS). Vale ressaltar que coeluições entre os compostos não trouxe prejuízo nas análises, pois a utilização de espectrometria de massas MS-MS reverte esta condição, permitindo identificação e quantificação individual de cada composto.

Tabela 3.5. Condições cromatográficas testadas: método A; método B, e os Cromatogramas A (método A); B (método B); no modo Scan (2,0 ng mL⁻¹ em *n*-hexano):

Método A	
Injetor 300,0 ° C	Programação do forno: Temperatura inicial de 40,0 ° C (1,0 min); taxa de aquecimento de 15,0 ° C min ⁻¹ até 120,0 ° C (0 min), 20,0 ° C min ⁻¹ até 170,0 ° C (1,0 min), 15,0 ° C min ⁻¹ até 300,0 ° C (10,0 min).
Fluxo 1,2 mL min ⁻¹	
Fonte de Ionização 280 ° C	
Interface 300,00 ° C	
Tempo de corrida 27,5 min	

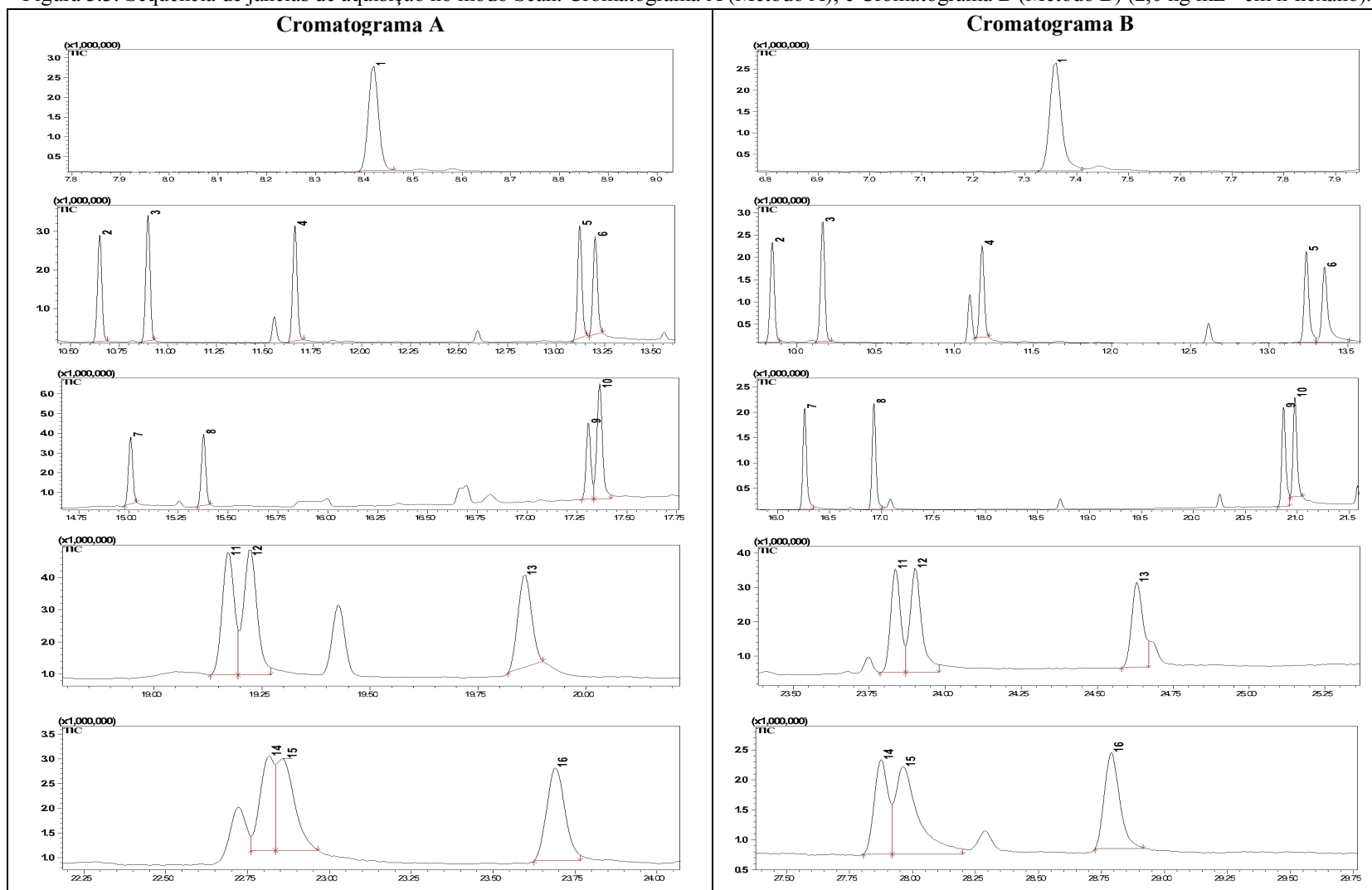
Cromatograma A	

Método B	
Injetor 300,0 ° C	Programação do forno: Temperatura inicial de 40,0 ° C (1,0 min); taxa de aquecimento de 20,0 ° C min ⁻¹ até 150,0 ° C (0 min), 10,0 ° C min ⁻¹ até 220,0 ° C (1,0 min), 5,0 ° C min ⁻¹ até 245,0 ° C (0 min), 10,0 ° C min ⁻¹ até 300,0 ° C (7,0 min).
Fluxo 1,2 mL min ⁻¹	
Fonte de Ionização 280,0 ° C	
Interface 300,0 ° C	
Tempo de corrida 31,0 min	

Cromatograma B	

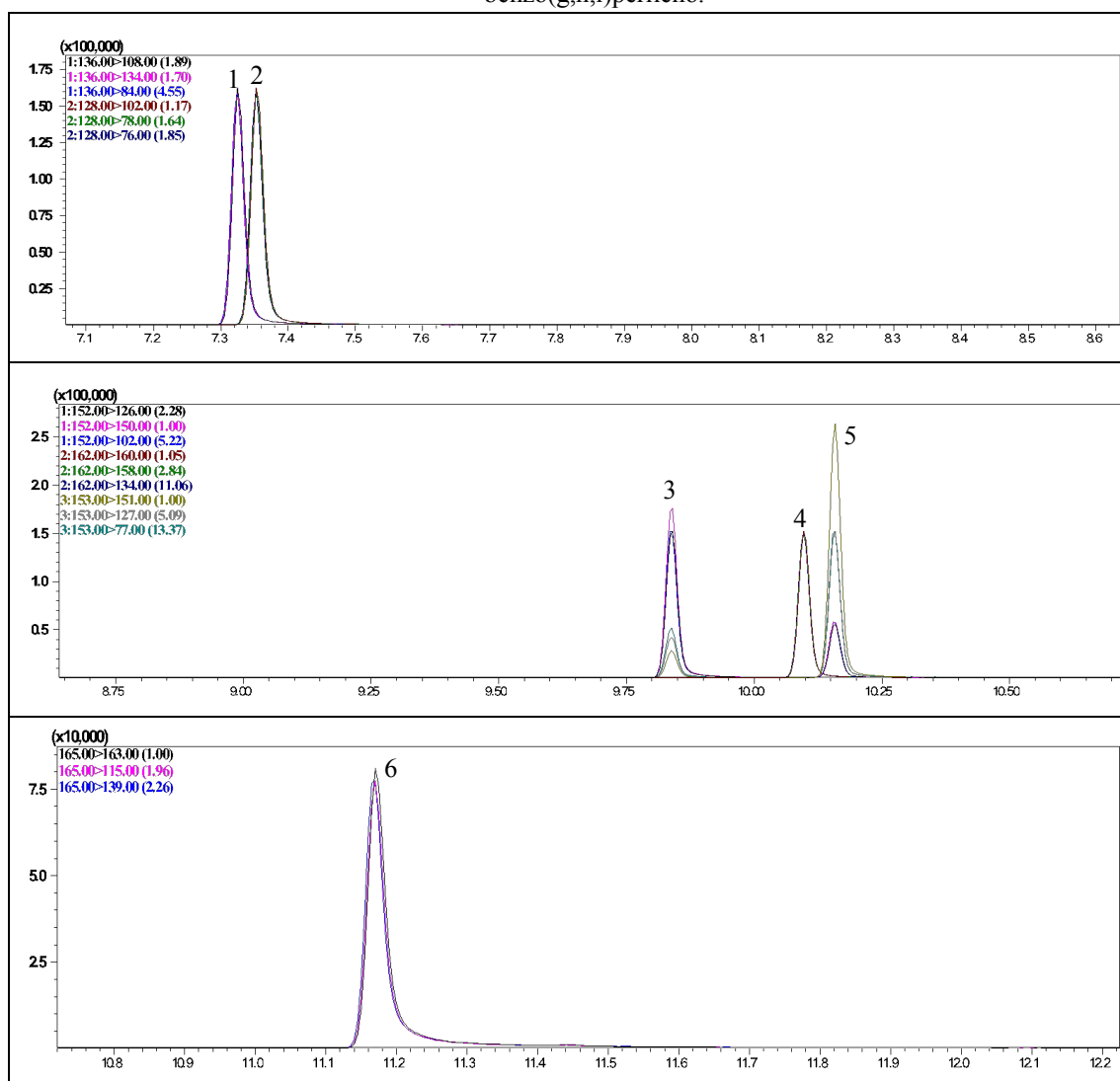
*naftaleno (1), acenaftileno (2), acenafteno (3), fluoreno (4), fenantreno (5), antraceno (6), fluoranteno (7), pireno (8), benzo-a-antraceno (9), criseno (10), benzo-b-fluoranteno (11), benzo-k-fluoranteno (12), benzo-a-pireno (13), indeno(1,2,3-c,d)-pireno (14), dibenzo(a,h)antraceno (15) e benzo(g,h,i)perileno (16).

Figura 3.3. Sequência de janelas de aquisição no modo Scan. Cromatograma A (Método A); e Cromatograma B (Método B) (2,0 ng mL⁻¹ em n-hexano).

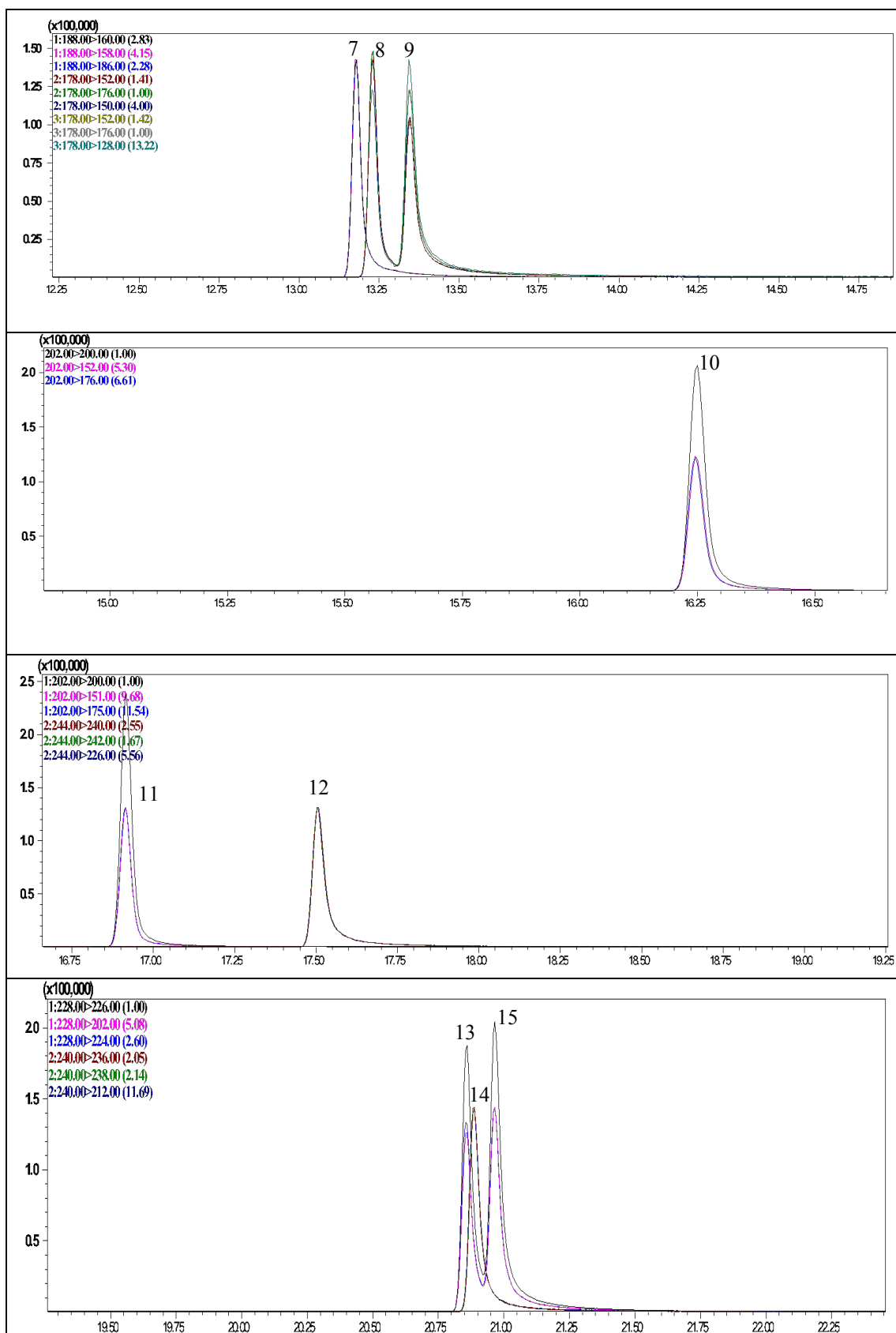


Sabe-se que o potencial típico para quebra de uma ligação química em compostos orgânicos é menor que 15 eV, no entanto, a utilização de uma energia em excesso geralmente é necessária (acima de 50 eV ou mais) para garantia de uma quebra efetiva [61]. Então, para melhorar as condições de análise, o método MRM foi desenvolvido. As janelas cromatográficas e os dados desse método de análise podem ser observados na Figura 3.4 e Tabela 3.6.

Figura 3.4. Cromatogramas de íons modo MRM (em *n*-hexano, 2 µg mL⁻¹). (1) naftaleno-d₈; (2) naftaleno; (3) acenaftileno; (4) acenafteno-d₁₀; (5) acenafteno; (6) fluoreno, (7) fenantreno-d₁₀; (8) fenantreno; (9) antraceno; (10) fluoranteno; (11) pireno; (12) *p*-Terfenil-d₁₄ (13) benzo(a)antraceno, (14) criseno-d₁₂; (15) criseno, (16) benzo(b)fluoranteno, (17) benzo(k)fluoranteno, (18) benzo(a)pireno; (19) perileno-d₁₂; (20) Indeno(1,2,3-cd)pireno, (21) Dibenzo(a,h)antraceno, (22) benzo(g,h,i)perileno.



Continuação Figura 3.4



Continuação Figura 3.4.

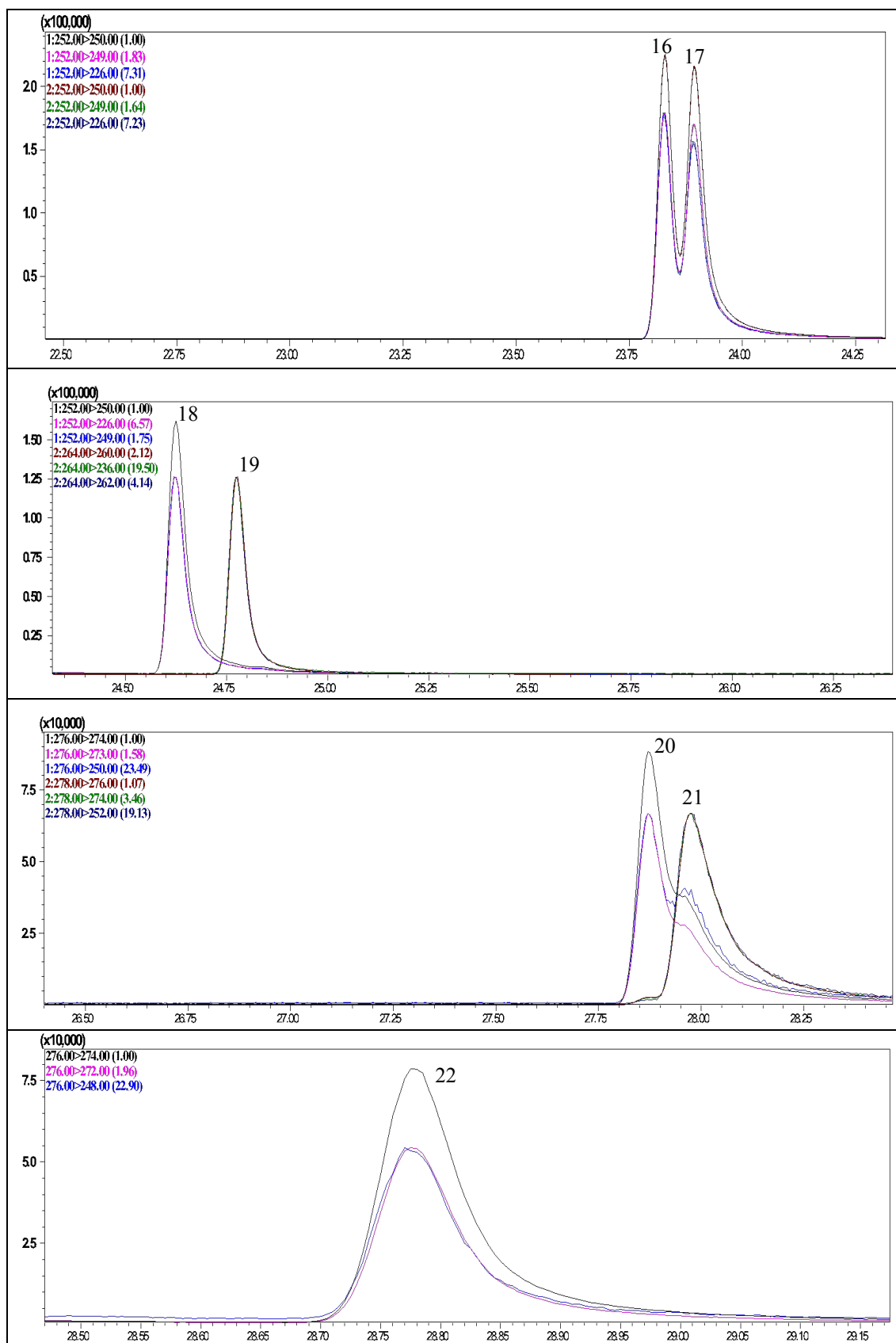


Tabela 3.6. Os tempos de retenção (t_R), íon de quantificação (Quanti), íons de qualificação (Quali 1 e 2), as transições no modo de monitoramento por reação múltipla (MRM) e a energia de colisão (EC) para cada transição.

Composto	t_R (min)	Quanti (m/z)	EC (eV)	Quali 1 (m/z)	EC (eV)	Quali 2 (m/z)	EC (eV)
Naftaleno-d ₈ **	7,36	136 → 108	18	136 → 134	18	136 → 84	18
Naftaleno	7,39	128 → 102	18	128 → 78	18	128 → 76	24
Acenaftileno	9,89	152 → 126	24	152 → 150	27	152 → 102	24
Acenaftileno-d ₁₀ **	10,15	162 → 160	18	162 → 158	24	162 → 134	24
Acenafteno	10,21	153 → 151	24	153 → 127	24	153 → 77	30
Fluoreno	11,22	165 → 163	30	165 → 115	24	165 → 139	24
Fenantreno-d ₁₀ **	13,23	188 → 160	24	188 → 158	30	188 → 186	18
Fenantreno	13,29	178 → 152	18	178 → 176	24	178 → 150	42
Antraceno	13,40	178 → 152	18	178 → 176	24	178 → 128	24
Fluoranteno	16,32	202 → 200	30	202 → 152	30	202 → 176	30
Pireno	16,99	202 → 200	30	202 → 151	39	202 → 175	39
p-Terf-d ₁₄ *	17,58	244 → 240	30	244 → 242	18	244 → 226	18
Benzo(a)Antraceno	20,94	228 → 226	30	228 → 202	24	228 → 224	45
Criseno-d ₁₂ **	20,95	240 → 236	30	240 → 238	18	240 → 212	30
Criseno	21,03	228 → 226	30	228 → 202	24	228 → 224	45
Benzo(b)Fluoranteno	23,89	252 → 250	30	252 → 249	45	252 → 226	30
Benzo(k)Fluoranteno	23,95	252 → 250	30	252 → 249	42	252 → 226	30
Benzo(a)Pireno	24,68	252 → 250	30	252 → 226	30	252 → 249	45
Perileno-d ₁₂ **	24,83	264 → 260	30	264 → 236	30	264 → 262	30
Indeno(1,2,3-cd)pireno	27,95	276 → 274	30	276 → 273	45	276 → 250	30
Dibenzo(a,h)antraceno	28,05	278 → 276	30	278 → 274	45	278 → 252	30
Benzo(ghi)Perileno	28,87	276 → 274	42	276 → 272	45	276 → 248	45

*pi = Padrão interno

**Surrogate

Através da primeira ionização, foi obtido o íon (m/z) mais abundante (pico base) de cada composto, sendo utilizados como íons precursores na análise por monitoramento de múltiplas reações (MRM). No espectro de massas do naftaleno (Figura 3.5), por exemplo, observa-se que os HPA são altamente estáveis, pois, mesmo após uma ionização inicial a 70 eV, o pico base é o M^+ (128), ou seja, anéis aromáticos em uma molécula estabilizam o pico do íon molecular. Como a intensidade do sinal está diretamente relacionada com a estabilidade do íon/fragmento, é possível medir com precisão o padrão isotópico M^+ , o $M+1$ e o $M+2$. Na Figura 3.5 observa-se que o pico do íon molecular é

também o pico base, e o maior pico de fragmento, m/z 51, é somente 12,5% de intensidade do pico molecular [61]. Uma vez determinado o pico base, foi realizada uma variação para determinar a melhor EC para as 22 moléculas usadas no trabalho. Então, a primeira, segunda e terceiras transições mais intensas para cada analito foram selecionadas, obtendo-se um método espectrométrico mais seletivo (Figura 3.6).

Figura 3.5. Espectro de massas típico do naftaleno [61,62].

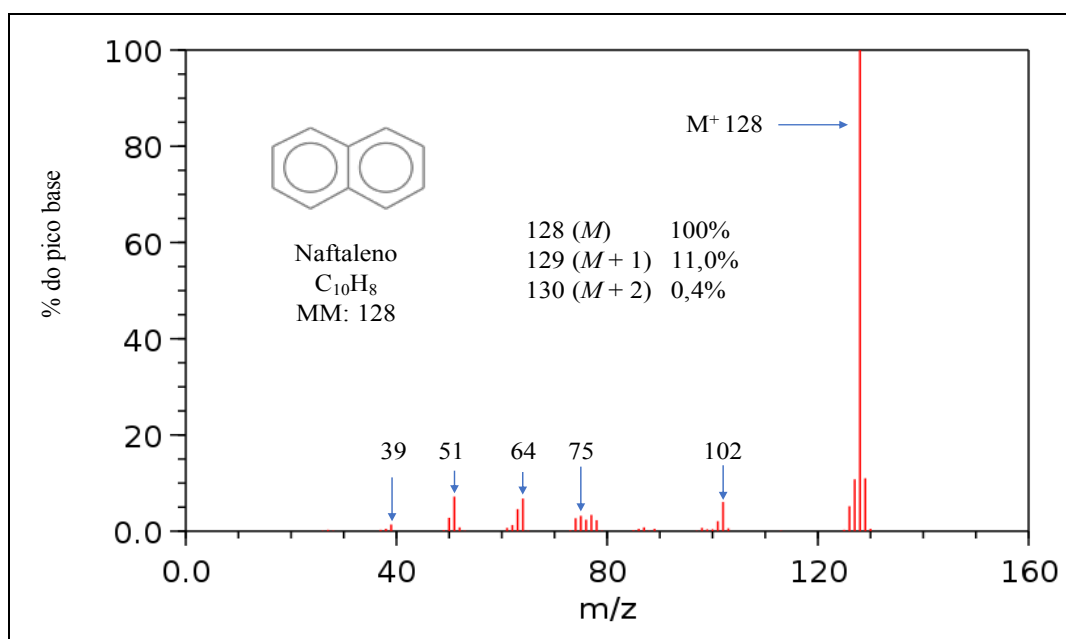
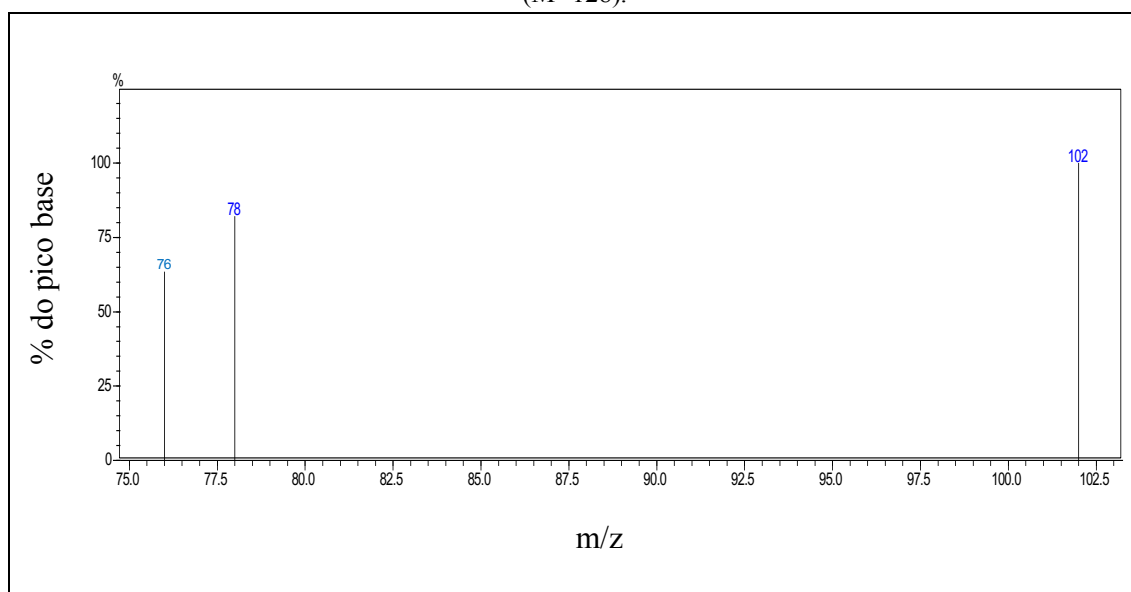


Figura 3.6. Espectro de massas do naftaleno (modo MRM), após fragmentação do íon (m/z) precursor (M^+ 128).



Pode-se observar na Tabela 3.6 (pág. 119) que as energias variaram de 18 a 45 eV, perfazendo a faixa pré-determinada. Em alguns compostos, uma única energia respondeu às três transições, enquanto que em outros foram necessárias até três energias diferentes. Mesmo após uma segunda ionização, alguns dos íons precursores permanecem estáveis, para a maioria dos compostos, isto é observado na reduzida perda de massa após a energia de colisão para o íon (m/z) quantitativo (ex. acenafteno $M^+ 153 \rightarrow 151$). No entanto, os resultados apresentados pelo modo MRM são suficientes para a aquisição de melhor sensibilidade e identificação dos HPA.

3.5.2 Água superficial

3.5.2.1 Concentração, Distribuição e Sazonalidade dos HPA na água

As equações das curvas analíticas com linearidades satisfatórias ($r > 0,99$) (Tabela 3.7) e os LQ e LD foram determinados usando parâmetros analíticos da curva, logo: $LD = 3,3 \times (s/S)$ e $LQ = 10 \times (s/S)$ (s = desvio padrão; S = inclinação). As concentrações de HPA são apresentadas nas Tabelas 3.8 e 3.9.

Tabela 3.7. Dados relativos as equações das curvas analíticas, linearidade (r), limites de detecção (LD em $ng L^{-1}$) e limites de quantificação (LQ em $ng L^{-1}$) para os HPA em águas.

Composto	Equação da curva	r	LD	LQ
Naftaleno	$y = 1,911412x + 3,537406e-002$	0,999	0,15	0,50
Acenaftileno	$y = 1,086176x + 8,049552e-004$	0,999	0,21	0,70
Acenafteno	$y = 4,559629x + 5,421152e-002$	0,999	0,21	0,70
Fluoreno	$y = 1,915344x + 4,318886e-003$	0,999	0,21	0,70
Fenantreno	$y = 2,369402x - 0,1219313$	0,999	0,21	0,70
Antraceno	$y = 1,782924x - 0,2053705$	0,999	0,24	0,80
Fluoranteno	$y = 5,824403x + 3,551039e-002$	0,999	0,15	0,50
Pireno	$y = 6,490662x + 8,441529e-002$	0,999	0,18	0,60
Benzo(a)antraceno	$y = 5,331968x - 0,6826993$	0,999	0,30	1,00
Criseno	$y = 6,151662x - 0,3406161$	0,999	0,21	0,70
Benzo(b)fluoranteno	$y = 5,069296x - 0,6162064$	0,999	0,30	0,90
Benzo(k)fluoranteno	$y = 5,438739x - 0,455944$	0,999	0,21	0,70
Benzo(a)pireno	$y = 4,539886x - 0,509198$	0,999	0,30	1,00
Indeno(1,2,3-cd)pireno	$y = 3,71156x - 0,9979532$	0,993	0,30	1,00
Dibenzo(a,h)antraceno	$y = 3,240357x - 0,4402618$	0,998	0,27	0,90
Benzo(g,h,i)perileno	$y = 3,575381x - 0,3252976$	0,999	0,24	0,80

Tabela 3.8. Concentrações (ng g⁻¹) dos HPA presentes nas águas superficiais coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim no período seco.

Anéis	Composto	Período seco														
		W1 _d	W2 _d	W3 _d	W4 _d	W5 _d	W6 _d	W7 _d	W8 _d	W9 _d	W10 _d	W11 _d	W12 _d	W13 _d	W14 _d	W15 _d
2	Naftaleno	8,7	10,2	6,7	7,7	10,5	7,2	6,6	10,0	11,7	9,6	9,6	16,9	12,7	9,0	8,3
3	Acenaftileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	Acenafteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	Fluoreno	1,6	<LQ	1,1	1,0	0,9	<LQ	<LQ	<LQ	1,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
3	Fenantreno	6,3	3,1	2,8	2,3	2,3	1,9	1,9	2,3	2,6	2,0	2,4	2,8	3,1	2,9	3,3
3	Antraceno	2,9	1,8	1,7	1,4	1,4	1,3	1,3	1,4	1,3	0,9	1,3	1,4	1,3	1,6	1,2
4	Fluoranteno	4,7	3,0	2,6	2,4	2,2	1,7	1,7	1,9	2,1	1,2	1,7	1,9	2,1	2,0	1,9
4	Pireno	3,6	1,9	1,7	1,5	1,3	0,9	0,9	1,3	1,3	1,1	1,0	1,1	1,4	1,2	1,2
4	Benzo(a)antraceno	2,9	2,7	2,7	2,7	2,7	2,6	2,6	2,6	2,6	1,0	2,6	2,7	2,7	2,7	2,8
4	Criseno	2,3	2,1	2,1	2,0	1,9	1,8	1,9	1,8	1,9	<LQ	1,9	2,0	2,0	2,1	2,2
5	Benzo(b)fluoranteno	n.d.	n.d.	1,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5	Benzo(k)fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5	Benzo(a)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6	Indeno(1,2,3-cd)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5	Dibenzo(a,h)antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6	Benzo(g,h,i)perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	ΣHPA	33,0	24,8	23,1	21,0	23,2	17,4	16,9	21,3	24,8	15,8	20,5	28,8	25,3	21,5	20,9
	Σ2-3anéis	19,5	15,1	12,3	12,4	15,1	10,4	9,8	13,7	16,9	12,5	13,3	21,1	17,1	13,5	12,8
	Σ4anéis	13,5	9,7	9,1	8,6	8,1	7,0	7,1	7,6	7,9	3,3	7,2	7,7	8,2	8,0	8,1
	Σ5anéis	-	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

n.d. – não detectado.

Tabela 3.9. Concentrações (ng g⁻¹) dos HPA presentes nas águas superficiais coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim no período chuvoso.

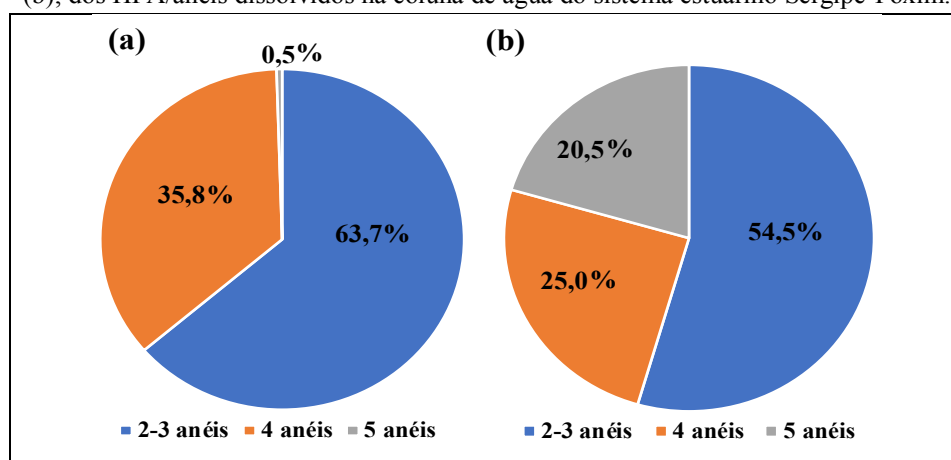
Anéis	Composto	Período chuvoso														
		W1 _r	W2 _r	W3 _r	W4 _r	W5 _r	W6 _r	W7 _r	W8 _r	W9 _r	W10 _r	W11 _r	W12 _r	W13 _r	W14 _r	W15 _r
2	Naftaleno	2,2	1,1	2,3	1,6	1,8	1,9	2,6	2,6	2,2	4,2	0,6	13,2	18,2	2,3	0,6
3	Acenaftileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.
3	Acenafteno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
3	Fluoreno	<LQ	n.d.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,7	<LQ	<LQ	0,7	0,6	<LQ
3	Fenantreno	3,1	1,4	1,9	1,3	1,4	1,5	2,4	1,7	1,7	1,7	1,0	2,0	2,2	2,2	1,2
3	Antraceno	2,0	1,7	1,7	1,6	1,7	1,7	1,7	1,7	1,6	1,8	1,5	1,7	1,8	1,6	<LQ
4	Fluoranteno	1,1	<LQ	0,6	<LQ	<LQ	<LQ	0,8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,6	0,8	0,7	<LQ
4	Pireno	1,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,2	1,5	<LQ	<LQ
4	Benzo(a)antraceno	2,0	1,8	1,9	1,9	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9	1,9	1,7	1,9	1,9	2,0	1,7
4	Criseno	1,2	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	0,9	0,8	1,0	1,0	1,1	0,8
5	Benzo(b)fluoranteno	1,7	1,6	1,7	1,6	1,7	1,7	1,7	1,7	1,8	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
5	Benzo(k)fluoranteno	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
5	Benzo(a)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6	Indeno(1,2,3-cd)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5	Dibenzo(a,h)antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6	Benzo(g,h,i)perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	ΣHPA	15,4	9,7	12,3	10,1	10,4	10,6	15,8	11,5	11,4	14	8,4	24,4	30,9	13,3	7,1
	Σ2-3anéis	7,3	4,2	5,9	4,5	4,9	5,1	8,6	6,0	5,5	8,4	3,1	16,9	22,9	6,7	1,8
	Σ4anéis	5,3	2,8	3,5	2,9	2,7	2,7	4,4	2,7	2,9	2,8	2,5	4,7	5,2	3,8	2,5
	Σ5anéis	2,8	2,7	2,9	2,7	2,8	2,8	2,8	2,8	3,0	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8

n.d. – não detectado.

As REC% foram consideradas satisfatórias para NAF-d₈, ACENA-d₁₀, FEN-d₁₀, CRI-d₁₀ e PER-d₁₂, respectivamente, $76 \pm 8\%$, $74 \pm 6\%$, $89 \pm 6\%$, $98 \pm 7\%$ e $95 \pm 9\%$ (n = 15) [52,63].

As concentrações totais dos HPA (Σ HPA) por estação de coleta variaram no período seco de $15,8 \text{ ng L}^{-1}$ (W10_d) a $33,0 \text{ ng L}^{-1}$ (W1_d) com uma média de valores de $21,5 \pm 3,3 \text{ ng L}^{-1}$. Vale ressaltar que a maioria dos brancos analíticos não apresentaram HPA e quando sim, o naftaleno foi presente abaixo dos limites de quantificação. Neste período, os HPA de baixa massa molecular (LMM, 2 + 3 anéis) foram os compostos dominantes, perfazendo 63,7% do total de HPA, seguidos de 35,8% dos HPA de 4 anéis e 0,5% dos HPA de HMM de 5 anéis (Figura 3.7a). Já no período chuvoso, os Σ HPA totais variaram de $7,1 \text{ ng L}^{-1}$ (W15_r) a $30,9 \text{ ng L}^{-1}$ (W13_r) com uma média de valores de $11,5 \pm 4,3 \text{ ng L}^{-1}$, sendo que 54,5% do total dos HPA foram de LMM, 25,0% de 4 anéis e 20,5% de 5 anéis (Figura 3.7b). Nas duas coletas, os HPA de 6 anéis não foram detectados.

Figura 3.7. Mudança sazonal na composição percentual dos HPA no período seco (a) e período chuvoso (b); dos HPA/anéis dissolvidos na coluna de água do sistema estuarino Sergipe-Poxim.



A contaminação por HPA em fases dissolvidas pode ser dividida em quatro graus: micropoluídos (10 a 50 ng L^{-1}), levemente poluídos (50 a 250 ng L^{-1}), moderadamente poluídos (250 a 1.000 ng L^{-1}), altamente poluídos ($> 1.000 \text{ ng L}^{-1}$) [27]. No geral, as concentrações de HPA neste trabalho mostraram que todos os locais de amostragem, em ambos os períodos, podem ser classificados como "micropoluídos". No entanto, todas as amostras de águas superficiais, em ambos os períodos, apresentaram HPA. Estes resultados foram comparados a outros trabalhos (Tabela 3.10).

Tabela 3.10. Variação da soma dos HPA (em ng g^{-1}) por período de coleta em regiões de Sergipe e em outras partes do mundo.

Ambiente aquático	País	Variação em ng L^{-1}	Autores
Sistema estuarino Sergipe-Poxim	Brasil	15,8 a 33,1 (período seco) 7,0 a 30,9 (período chuvoso)	Este estudo
Estuário do rio Japarutuba	Brasil	4 a 17 (período seco) 12 a 119 (período chuvoso)	[48]
Lago Nansi	China	24,54 a 55,04	[64]
Estuário do rio Yellow	China	97,92 a 393,12 (período seco) 11,84 a 205,37 (período chuvoso)	[65]
Lago Guchenghu	China	184 a 365 (verão) 410 a 1.160 (inverno)	[44]
Bacia do rio Ganges	Índia	3,9 a 65,9 (2013) 0,05 a 32,04 (2014)	[66]

Ao avaliar os HPA no estuário do rio Japarutuba, os níveis de HPA encontraram-se inferiores aos deste estudo para um dos períodos identificado como seco pelos autores [48]. Vale ressaltar que a maior parte da região de estudo não tem influência antrópica direta, como canais de escoamento de esgoto, quando comparados aos deste estudo. Mas, existe uma forte atividade antrópica regional, principalmente por essa região estuarina fazer parte da região de Carmópolis, maior campo de exploração de petróleo *onshore* do Brasil, bem como de uma intensa rota de veículos pesados e atividade pesqueira que utiliza barcos de pequeno e médio porte.

Dados da análise de HPA nas águas superficiais do estuário do rio Yellow [65], China, indicaram a diluição como parâmetro que diferenciou a quantidade de HPA entre os períodos de menor e maior fluxo de água no estuário, ou seja, o período de menor fluxo apresentou maiores concentrações de HPA que o período de maior fluxo, o que corrobora os resultados deste trabalho, mas predominaram em suas amostras os HPA de 5 anéis, enquanto HPA também foram quantificados em todas as amostras, no entanto, a região apresentou maiores concentrações que as apresentadas neste trabalho.

Em regiões tanto do estuário do rio Yellow [65] como do lago Guchenghu [44], apresentaram concentrações muito superiores à deste trabalho são mais desenvolvidas em termos industriais, do que a região em torno do sistema estuarino Sergipe-Poxim. HPA também foram determinados em águas superficiais da bacia do rio Ganges, Índia [66]. A coleta de amostras cobriu a diversidade climática e condições socioeconômicas ao longo

do rio em dois períodos diferentes, em 2013 e 2014, sendo os resultados similares aos deste trabalho.

Diferente de outras matrizes como sedimento e material particulado suspenso (MPS), a água apresenta HPA de LMM. Consequentemente, a alta proporção de 2 a 3 anéis é geralmente dominante em águas naturais devido a maior solubilidade em água, comparada com os de HMM (4 a 6 anéis) [27,44,48,52,67].

A abundância de HPA de LMM foi determinada em camadas da coluna d'água coletados na foz do rio Humen, no estuário do rio Pearl, China [25]. Os HPA de LMM foram dominantes em ambos os períodos de coleta, com 80,2% (LMM), 18,3% (4 anéis) e 1,5% (5 a 6 anéis) (período chuvoso); e 89,7% (LMM), 8,0% (4 anéis) e 2,3% (5 a 6 anéis) (período seco) do total de HPA dissolvidos. Observou-se que as maiores concentrações de HPA foram encontradas no período chuvoso com concentração média de 206,8 ng L⁻¹ contra 37,5 ng L⁻¹ no período seco. Esta diferença sazonal foi explicada pela magnitude da entrada de HPA no sistema em duas vias de entrada principais, transporte fluvial e deposição atmosférica.

A diferença sazonal na quantificação de HPA pode estar relacionado a fatores como: (1) atividades sazonais de microrganismos e fitoplâncton; (2) fotodegradação; (3) temperatura da água, na qual permite uma maior volatilidade em períodos com temperaturas mais altas; (4) fortes precipitações na época das cheias que fortalecem os efeitos do escoamento urbano e da deposição atmosférica úmida, o que pode resultar na maior concentração de HPA; (5) diluição dos compostos entre períodos seco e chuvoso [25,52,67,69].

No presente estudo, os níveis de concentração dos HPA totais dissolvidos no período seco foi maior que no chuvoso. É conhecido que o sistema estuarino não influencia apenas o gradiente espacial dos parâmetros físicos e químicos que afetam a solubilidade dos HPA, incluindo a salinidade e a temperatura da água, mas também na dispersão vertical dos HPA ao longo da coluna de água [25]. Portanto, é provável que a fonte de HPA no sistema estuarino Sergipe-Poxim seja crônica, ou seja, a quantidade liberada geralmente é constante. Como no período chuvoso a coleta foi realizada com a maré secante, os HPA solubilizados nas águas podem ter sido transportados para fora do estuário, indicando o denominado fenômeno da maré [68], reduzindo as concentrações neste período.

Contudo, a magnitude de entrada de poluentes no ambiente aquático no período chuvoso é maior devido a ocorrência de um maior transporte fluvial destes compostos de

dentro dos canais de esgoto para o sistema. Essa condição se eleva principalmente em locais como o sistema estuarino Sergipe-Poxim, no qual uma série de canais de esgoto estão conectados ao sistema, bem como pela conexão do sistema ao oceano Atlântico, usado como fonte de exploração *offshore*. No entanto, a alta entrada de água doce também neste período, através do rio Poxim e Sergipe, pode promover uma diluição dos HPA no sistema aquático (reduzindo as concentrações no período de maior fluxo).

Além disso, a entrada de uma maior quantidade de água salgada pode influenciar a solubilidade dos compostos no meio, através do efeito *salting-out* [69]. Sendo assim, a salinidade resultante da mistura entre água fluvial e marinha pode intensificar os processos de coagulação e floculação de compostos hidrofóbicos [69]. Para investigar este fato, um teste de correlação de Pearson foi realizado para a relação salinidade vs \sum HPA (Figura 3.8).

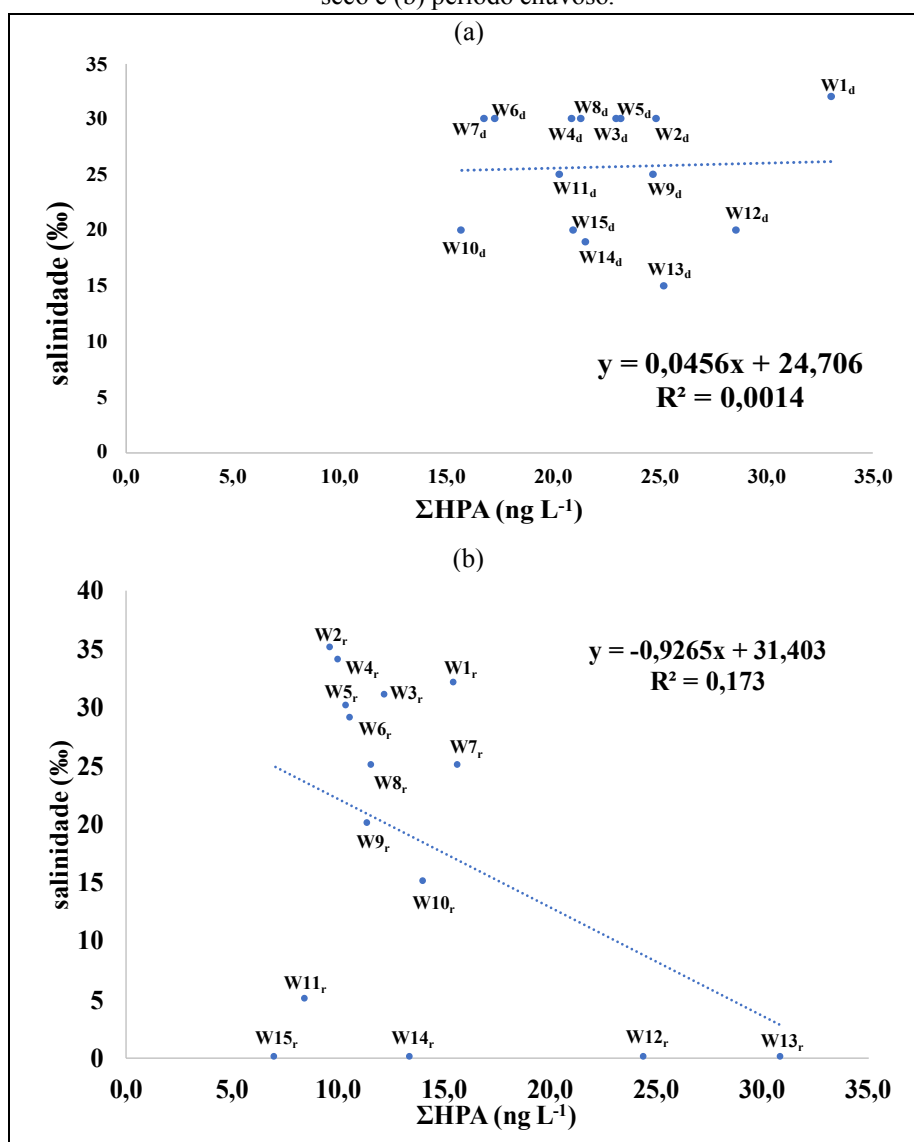
No período seco (Figura 3.8a), a correlação foi positiva, mas considerada desprezível ($r = 0,0363$, $p > 0,05$). Isto pode estar relacionado a uma variação pouco significativa entre os valores de salinidade entre as estações, sendo consideradas de salinas a salobras, ocasionando pouca variação no \sum HPA. Já o período chuvoso apresentou uma correlação baixa e negativa ($r = -0,3713$, $p > 0,05$) (Figura 3.8b). A maior entrada de água doce no estuário (maior diluição dos HPA), pode ter reduzido a salinidade neste período, chegando a valores menores que 0,5‰ nas últimas estações de coleta mostrando a menor influência que valores de salinidade exercem sobre a adsorção de HPA dentro da coluna d'água neste período [25]. Vale ressaltar que em períodos chuvoso, as comportas da barragem Sergipe-Poxim são abertas, liberando uma grande quantidade de água para o sistema. Consequentemente, a redução da salinidade (redução da força iônica) pode ter proporcionado a redução dos níveis de HPA, ou seja, a diluição pelas águas doces do rio Poxim e Sergipe pode então ser a responsável pela redução das concentrações de HPA entre os períodos.

No entanto, os HPA são compostos neutros e são afetados em pequena escala por mudanças na força iônica do meio (efeito *salting-out*) [70]. Portanto, assim como no período chuvoso houve a saída de água do sistema a partir da maré secante, no período seco, houve entrada de água a partir da maré enchente, que pode ter levado os HPA para dentro do sistema e o aumento da concentração destes no período seco, apresentando uma contaminação crônica, como já relatado.

É importante observar que muitas concentrações determinadas no período chuvoso estão abaixo do LQ, o que denota que estas não puderam ser quantificadas. Em

outro trabalho, as concentrações relativamente baixas de HPA no período chuvoso também foram justificadas devido ao efeito da diluição por descarga de água e chuva, corroborando os resultados aqui encontrados [71].

Figura 3.8. Testes de correlação de Pearson para verificar a relação entre salinidade vs Σ HPA; (a) período seco e (b) período chuvoso.



Para investigar se outras propriedades físico-químicas ou características ambientais das águas coletadas influenciam em relação à distribuição sazonal dos HPA, uma matriz de correlação foi calculada para o Σ HPA por período (Tabela 3.11). De acordo com os resultados da correlação ($p > 0,05$), as variáveis, em ambos os períodos, estão correlacionadas de forma insignificante, exceto para pH vs Σ HPA (período seco),

que apresentou baixa correlação. Ou seja, nenhum dos parâmetros participou de forma efetiva na distribuição dos HPA no sistema em estudo. Estes resultados foram corroborados por outro trabalho [33], que indicou que não havia correlação entre os marcadores HPA e parâmetros físico-químicos tais como salinidade e temperatura em águas da baía de Arcachon, França.

Tabela 3.11. Resultados da matriz de correlação de Pearson referentes a distribuição dos HPA e características das águas superficiais coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim.

Parâmetros	Período seco	Período chuvoso
	Σ HPA	Σ HPA
pH	0,4132	-0,1145
Cond. (mS/cm)	0,2222	-0,3848
Tra (m)	0,0217	0,0445
Temp (°C)	-0,3000	0,0395
Prof (m)	-0,3467	-0,1897
p > 0,05		

Individualmente, as concentrações totais de naftaleno também influenciaram na diferença de somatórios entre os períodos. O somatório do naftaleno (Σ naftaleno) no período chuvoso (57,4 ng L⁻¹) foi menor que no período seco (Σ naftaleno = 145,5 ng L⁻¹), o que potencializou o resultado geral neste último período. O naftaleno é o HPA mais volátil, sendo produzido a partir de alcatrão de carvão. Ele é usado como matéria-prima na fabricação de plásticos, ácidos naftênicos, placas de gesso, borrachas, tintas e do inseticida carbaril. Além disso, os seres humanos são expostos ao naftaleno quando utilizam a naftalina, que é o naftaleno cristalino (puro). Fumaça de biomassa, óleo combustível e gasolina também contêm este composto [31]. Contudo, concentrações de naftaleno diluídas em água e expostas a ciclos naturais dia e noite em um período de 4 dias, reduzem em 90% devido ao processo de foto-oxidação [55].

Vale ressaltar que na cidade de Aracaju e em torno do sistema estuarino em estudo, há uma série de postos de combustíveis, bem como indústrias que produzem plástico, o que podem ser potenciais fontes destes compostos. Além disso, como uma série de canais de esgoto são direcionados ao sistema estuarino Sergipe-Poxim, este composto pode ser advindo do esgoto industrial. No entanto, o alto fluxo de veículos automotores também representa uma possível fonte deste composto.

Algo a ser também observado são os resíduos derivados de petróleo que contêm uma quantidade relativamente maior de HPA de LMM, como o naftaleno [72]. O naftaleno constitui uma fração significativa de óleos crus e produtos de petróleo com frações mais leves, e pode ser usado como um indicador de fonte de petróleo e contaminação por HPA [8]. Uma outra fonte destes compostos é a água produzida, subproduto da produção e exploração de óleo e gás, uma água fóssil que contém HPA, particularmente naftaleno, que é descartada em grandes volumes no oceano Atlântico brasileiro [55]. Em Sergipe, são alocados dois pontos de descarte de água produzida, um pertencente à Companhia Vale do Rio Doce (CVRD) e outro à Petrobras. Portanto, fontes potenciais que podem descartar HPA no litoral de Sergipe.

Portanto, o predomínio de compostos de LMM pode indicar que estes são de origem de fontes locais ou alóctones, relativamente recentes, como a descarga de esgotos industrial ou doméstico, derrame de combustível e óleo de embarcações ou exploração *offshore*, e deposição atmosférica, pois estes compostos são mais lábeis, degradam (podem degradar em água geralmente em dois dias) e evaporam mais rápido que os de maiores massas [67]. No período seco, apenas uma amostra (W3_d) apresentou o HPA de 5 anéis, o benzo(b)fluoranteno. Já em ambos os períodos, tanto este como o benzo(k)fluoranteno foram quantificados, apresentando somatórios individuais bem maiores no período chuvoso. Estes dois compostos, junto a benz(a)antraceno e criseno (4 anéis); benzo(a)pireno e dibenz(a,h)antraceno (5 anéis) e indeno(1,2,3-c,d)pireno (6 anéis) podem causar tumores em animais de laboratório [2].

Assim, a Organização Mundial da Saúde (OMS) [31] apresenta uma faixa de concentração típica para soma de HPA em água potável de 1,0 ng L⁻¹ a 11.000 ng L⁻¹, portanto, os valores apresentados neste trabalho estão dentro da faixa de ocorrência estabelecida pela OMS. Para esta mesma referência, dentre os HPA de 5 anéis investigados neste trabalho, a OMS recomenda para o benzo(a)pireno (BaP) um limite de 700 ng L⁻¹ em água potável. Este é considerado um dos mais prejudiciais aos seres vivos e é frequentemente usado como marcador geoquímico por possuir um potencial carcinogênico total muito alto [31]. Tanto este quanto os HPA indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno não foram detectados nas amostras, pois são pouco solúveis em água e têm a maior tendência a se acumular em material particulado em suspensão e sedimentos.

Dados da mortalidade de micro crustáceos em amostras coletadas em agosto/2014, indicaram que os organismos presentes no sistema estuarino Sergipe-Poxim

estão expostos às substâncias e condições ambientais pouco favoráveis à sobrevivência [73]. Segundo a resolução CONAMA nº 357 [74] para águas doces, salobras ou salinas, os HPA: criseno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno e dibenzo(a,h)antraceno, quando presentes, devem estar nos limites máximos de resíduos de até 18 ng L^{-1} [74], sendo os níveis aqui encontrados abaixo desse valor ou não foram detectados.

3.5.2.2 Risco ecológico dos HPA determinados na água superficial

Para verificar se os organismos residentes ou transeuntes no sistema estuarino Sergipe-Poxim sofrem algum risco de saúde, cálculos dos riscos ecológicos foram efetuados, pois a presença de compostos carcinogênicos e mutagênicos em amostras de água pode gerar um risco potencial para o sistema aquático e, conseqüentemente, afetar a cadeia alimentar [48]. As determinações do risco ecológico negligenciável (NCs) e as concentrações máximas toleradas (MPCs) foram calculadas para o ΣHPA de cada um dos compostos e definidas como $RQ_{\Sigma\text{HPA}(\text{NCs})}$ e $RQ_{\Sigma\text{HPA}(\text{MPCs})}$. Os valores médios de $RQ_{\Sigma\text{HPA}(\text{NCs})}$ e $RQ_{\Sigma\text{HPA}(\text{MPCs})}$ para os HPA dissolvidos nas águas superficiais coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim nos períodos seco e chuvoso são apresentados na Tabela 3.12.

Observa-se que no período seco, os valores de $RQ_{\Sigma\text{HPA}(\text{NCs})}$ de antraceno, pireno, benzo(a)antraceno e benzo(b)fluoranteno, são maiores que 1,0, sugerindo um grau moderado de risco ecológico. No período chuvoso, $RQ_{\Sigma\text{HPA}(\text{NCs})}$ de antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno, apresentaram também risco moderado ($> 1,0$). No entanto, como os NCs levam em consideração possíveis efeitos de toxicidade combinados com outras substâncias, estes índices possuem menos relevância quanto aos MPCs. Para estes, os valores médios de $RQ_{\Sigma\text{HPA}(\text{MPCs})}$ foram $< 1,0$ para naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno e benzo(b)fluoranteno (período seco); e naftaleno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno (período chuvoso), indicando que o sistema estuarino Sergipe-Poxim apresenta grau moderado de risco ecológico. Em casos como este, algumas medidas de controle ou ações corretivas devem ser tomadas para evitar problemas com a biota aquática principalmente os organismos mais sensíveis [20].

Tabela 3.12. Valores dos quocientes de risco (RQ) dos HPA nas amostras de água.

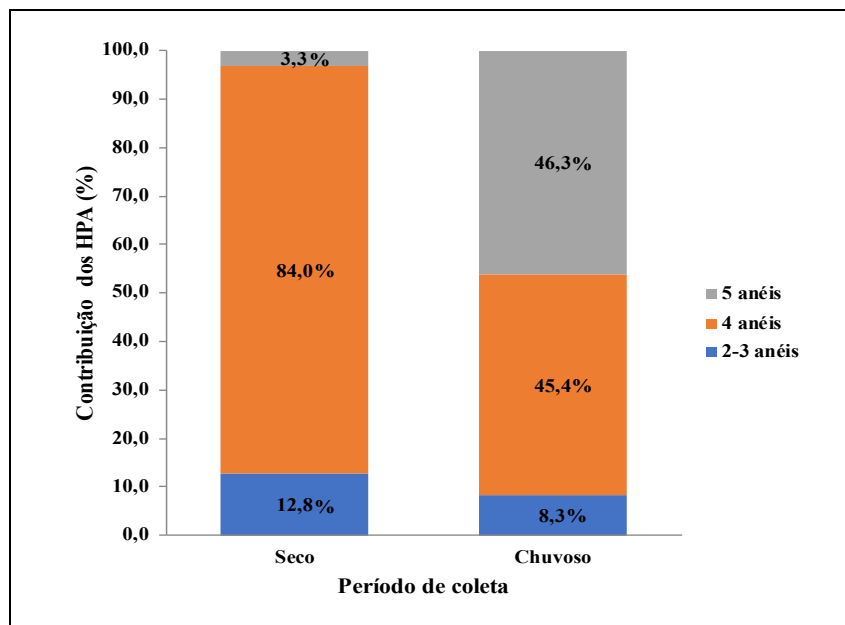
Composto	Período seco		Período chuvoso	
	RQ Σ HPA(NCs)	RQ Σ HPA(MPCs)	RQ Σ HPA(NCs)	RQ Σ HPA(MPCs)
Naftaleno	0,808	0,008	0,319	0,003
Acenaftileno	0,000	0,000	0,181	0,002
Acenafteno	0,000	0,000	0,000	0,000
Fluoreno	0,562	0,006	0,190	0,002
Fenantreno	0,933	0,009	0,593	0,006
Antraceno	2,114	0,021	2,267	0,023
Fluoranteno	0,736	0,007	0,102	0,001
Pireno	2,038	0,020	0,438	0,004
Benzo(a)antraceno	25,733	0,257	18,533	0,185
Criseno	0,549	0,005	0,282	0,003
Benzo(b)fluoranteno	1,133	0,011	16,933	0,169
Benzo(k)fluoranteno	0,000	0,000	2,783	0,028
Benzo(a)pireno	0,000	0,000	0,000	0,000
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,000	0,000	0,000	0,000
Dibenzo(a,h)antraceno	0,000	0,000	0,000	0,000
Benzo(g,h,i)perileno	0,000	0,000	0,000	0,000
Σ HPA	1,272	0,000	1,567	0,000

No geral, o risco ecológico do Σ HPA foi considerado baixo, com valores de RQ Σ HPA(NCs) entre 0,000 e maiores que 1,0 e valores de RQ Σ HPA(MPCs) iguais a 0,000 nos dois períodos de amostragem, sugerindo que o grau de risco ecológico da Σ HPA é maior no período seco do que no período chuvoso. Como mostrado na Figura 3.9, os HPA de 4 anéis foram os principais contribuintes para o risco ecológico [RQ Σ HPA(NCs)] no período seco, embora este período tenha apresentado um maior Σ HPA de LMM. Neste sentido, no período chuvoso, mesmo os HPA de 5 anéis apresentando uma menor soma entre os outros HPA, sua contribuição ao risco ecológico foi maior, mas similar aos de 4 anéis.

Estes resultados sugerem que o sistema estuarino Sergipe-Poxim alcançou um grau um grau baixo a moderado de risco ecológico para HPA de médio a altas massas moleculares, mesmo em concentrações mais baixas, mostrando a importância da identificação desses compostos tóxicos em sistemas aquáticos. Vale ressaltar que estudos relacionados ao sistema estuarino Sergipe-Poxim trazem informações a respeito da mortalidade de organismos mais sensíveis [73]. Cabe aos órgãos de controle identificar e

submeter os processos de correção necessários para sanar quaisquer possibilidades de risco à biota.

Figura 3.9. Contribuição percentual (%) por anéis a partir dos valores do quociente de risco [$RQ_{\Sigma HPA}$ (NCs)] determinados em água superficial do sistema estuarino Sergipe-Poxim.



3.5.2.3 Fontes dos HPA determinados na água

Os HPA são amplamente distribuídos em rios, lagos e estuários, e suas entradas nos ecossistemas aquáticos são frequentemente correlacionados com descargas industriais e esgoto doméstico, derrames acidentais de petróleo e derivados, deposição atmosférica, combustão de combustíveis fósseis e biomassa, exsudação e escoamento superficial a partir das chuvas, entre outros [53,75]. No entanto, a distribuição dos HPA em água é dependente tanto de sua fonte quanto da partição entre outros compartimentos ambientais, tais como material particulado e sedimento, devido principalmente à solubilidade [27]. A presença de HPA na água também pode ser um indicativo de entradas recentes, uma vez que os HPA são geralmente conhecidos por terem baixa solubilidade e alto coeficiente de partição octanol-água, portanto baixa disponibilidade em água [9].

Como já relatado, os HPA são poluentes ubíquos e suas ocorrências têm sido documentadas em vários ambientes aquáticos. Assim, a distribuição dos HPA em

diferentes corpos d'água depende do tipo deste e da composição de entrada [9]. Os HPA mais voláteis (LMM) tendem a evaporar para a atmosfera ou dispersarem-se na coluna d'água. Os HPA de HMM tendem a assentar-se nos sedimentos, se bioconcentrar na cadeia alimentar, serem oxidados ou biodegradados [76]. Todavia, a identificação de fontes de HPA no ambiente é necessária para controlar a entrada destes compostos, bem como servir de diagnóstico para possíveis atividades corretivas. As fontes de HPA relacionadas com o petróleo e a combustão foram identificadas com base na análise das razões: $FLT/(FLT+PIR)$, $ANT/(ANT+FEN)$, $\Sigma LMM/\Sigma HMM$, BbF/BkF e $BaA/(BaA+CRI)$ (ver Tabela 3.2, pág. 101). Nos últimos anos, estas foram utilizadas por vários trabalhos voltados a identificar fontes de HPA em águas [44,65,67,77,78].

Os resultados variaram entre fontes pirogênicas e petrogênicas, mas houve um predomínio de fontes pirogênicas (Tabela 3.13 e 3.14).

Tabela 3.13. Resultados das razões diagnósticas determinados nas águas superficiais (período seco).

	Razão			
	$ANT/(ANT+FEN)$	$FLT/(FLT+PIR)$	$BaA/(BaA+CRI)$	$\Sigma LMM/\Sigma HMM$
W1 _d	0,32	0,57	0,56	1,44
W2 _d	0,37	0,61	0,56	1,56
W3 _d	0,38	0,60	0,56	1,14
W4 _d	0,38	0,62	0,57	1,44
W5 _d	0,38	0,63	0,59	1,86
W6 _d	0,41	0,65	0,59	1,49
W7 _d	0,41	0,65	0,58	1,38
W8 _d	0,38	0,59	0,59	1,80
W9 _d	0,33	0,62	0,58	2,14
W10 _d	0,31	0,52	-	3,79
W11 _d	0,35	0,63	0,58	1,85
W12 _d	0,33	0,63	0,57	2,74
W13 _d	0,30	0,60	0,57	2,09
W14 _d	0,36	0,63	0,56	1,69
W15 _d	0,27	0,61	0,56	1,58
	Pirogênica	Pirogênica	Pirogênica por emissão veicular	Petrogênica

No período seco, as três primeiras razões apresentadas, $ANT/(ANT+FEN)$, $FLT/(FLT+PIR)$ e $BaA/(BaA+CRI)$ foram maiores que 0,1; 0,5; e 0,35, respectivamente,

o que indica fontes pirogênicas, sendo que a segunda indica combustão de biomassa (grama, madeira ou carvão) e a terceira, por emissão veicular. Em contraste, a razão $\Sigma\text{LMM}/\Sigma\text{HMM}$ ($> 1,0$) indicará fontes petrogênicas.

Tabela 3.14. Resultados das razões diagnósticas determinados nas águas superficiais (período chuvoso).

	Razão			
	ANT/(ANT+FEN)	FLT/(FLT+PIR)	$\Sigma\text{LMM}/\Sigma\text{HMM}$	BbF/BkF
W1 _r	0,39	0,52	1,04	1,55
W2 _r	0,55	-	0,95	1,45
W3 _r	0,47	1,00	1,13	1,42
W4 _r	0,55	-	1,00	1,45
W5 _r	0,55	-	1,11	1,55
W6 _r	0,53	-	1,16	1,55
W7 _r	0,41	0,47	1,41	1,55
W8 _r	0,50	-	1,36	1,55
W9 _r	0,48	-	1,17	1,50
W10 _r	0,51	-	1,87	1,55
W11 _r	0,60	-	0,74	1,55
W12 _r	0,46	0,33	2,64	1,55
W13 _r	0,45	0,35	3,32	1,55
W14 _r	0,42	1,00	1,22	1,55
W15 _r	-	-	0,43	1,55
	Pirogênica	Pirogênica ou Petrogênica	Pirogênica ou Petrogênica	Pirogênica a partir de emissão de diesel

No período chuvoso, para a razão $\text{ANT}/(\text{ANT}+\text{FEN})$ ($> 0,1$), a fonte identificada foi a pirogênica em 93% das amostras. Este resultado é confirmado pelas razões $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{CRI})$ e BbF/BkF , que indicaram combustão por emissão veicular e a partir da emissão por diesel. As razões $\text{FLT}/(\text{FLT}+\text{PIR})$ e $\Sigma\text{LMM}/\Sigma\text{HMM}$ não foram calculadas em todas as amostras, ou seja, na primeira razão apenas 6 amostras variaram entre pirogênicas (W7_r, W1_r, W3_r e W14_r) ou petrogênicas (W12_r e W13_r), sendo que em quatro destas a fonte indicativa foi pirogênica ($> 0,4$), com W7_r a partir de combustão de combustíveis fósseis e W1_r, W3_r e W14_r a partir de combustão de biomassa. A segunda razão, em 80% das amostras os HPA foram diagnosticados como de fontes petrogênicas ($> 1,0$).

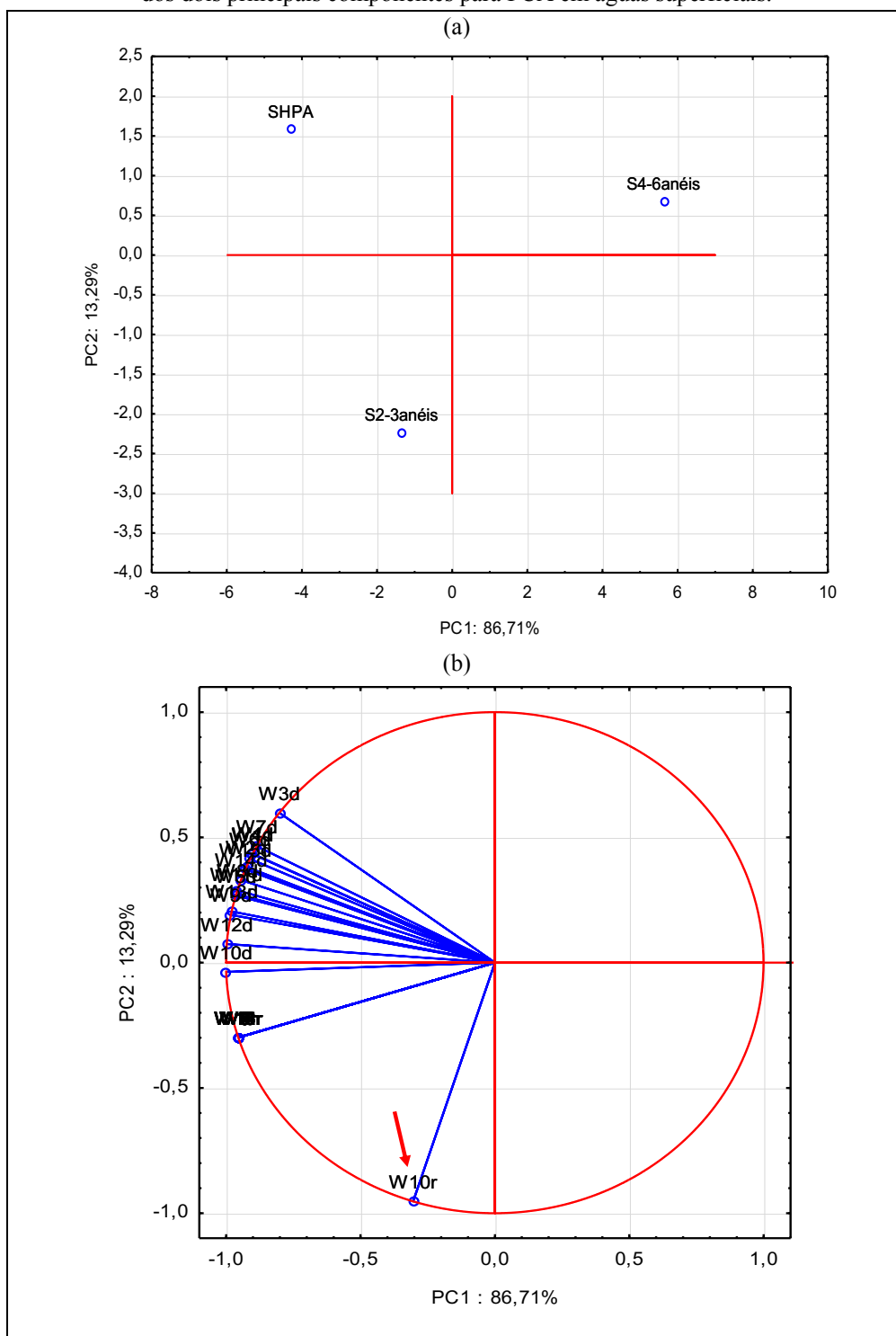
Os HPA presentes no meio aquático sofrem fotólise, o que pode alterar os valores das razões [35]. Ou seja, os vários processos físico-químicos que ocorrem no ambiente permitem grandes variações nas razões. No entanto, todas estas possibilidades indicaram que o sistema estuarino Sergipe-Poxim tem uma fonte prioritária, a pirogênica.

É sabido que no entorno do ambiente aquático em estudo, além do que já foi mencionado como despejo de esgoto sem tratamento, postos de combustíveis e exploração de petróleo *offshore*, há também constantes queimadas de lixo, algumas realizadas às margens do estuário; e uma enorme frota de veículos automotores, composta também por ônibus e caminhões que circulam em Aracaju, muitas vezes sem catalizador no cano de descarga, expondo o ambiente à combustão incompleta de óleo diesel. É importante perceber que uma gestão governamental que fiscalize de forma eficiente tanto a frota de veículos que circulam na cidade, como evitando que queimadas desnecessárias sejam efetuadas, poderia reduzir o impacto ambiental na região de estudo.

Para tentar entender melhor e diferenciar as possíveis fontes destes compostos, uma PCA foi efetuada. Esta reorganizou os dados em duas principais componentes em uma variância total de 100%, nas quais a PC1 apresentou 86,71%, enquanto que a PC2 apresentou 13,29% (Figura 3.10). Observa-se que houve uma diferenciação na qual a soma dos HPA deslocou as estações amostrais para negativo PC1.

A amostra W10_r apresentou uma maior influência a partir do somatório dos HPA de LMM, o que separou essa amostra das demais. Isto pode ser uma indicação que esta amostra possa apresentar uma fonte local diferente das outras. Nesta região, houve desmatamento do manguezal, construção de restaurantes e habitações. Além disso, nesta região é onde se encontra uma marina de pescadores que utilizam pequenas embarcações a base de gasolina, o que pode ser o diagnóstico da contaminação a partir deste combustível.

Figura 3.10. Gráficos (a) casos (*scores*): soma dos HPA; e (b) variáveis (*loadings*): estações amostrais dos dois principais componentes para PCA em águas superficiais.



$$\text{SHPA} = \sum \text{HPA}$$

$$\text{S2-3anéis} = \sum \text{2-3anéis}$$

$$\text{S4-6anéis} = \sum \text{4-6anéis}$$

3.5.3 Sedimento superficial

3.5.3.1 Concentração, Distribuição e Sazonalidade dos HPA no sedimento

As recuperações médias para NAF-d₈, ACENA-d₁₀, FEN-d₁₀, CRI-d₁₀ e PER-d₁₂ foram, respectivamente, $102 \pm 17 \%$, $105 \pm 18 \%$, $85 \pm 20 \%$, $77 \pm 21 \%$ e $53 \pm 24 \%$ ($n = 17$). Estes resultados foram baseados em curvas analíticas (5 pontos, variando de 5 a 50 ng mL^{-1}) que apresentaram linearidades satisfatórias ($r > 0,99$) (Tabela 3.15). O limite de quantificação (LQ) de cada analito foi $0,2 \text{ ng g}^{-1}$ (primeiro ponto da curva analítica dividido pela massa do sedimento) e o limite de detecção (LD) foi 3x menor que o LQ. As concentrações abaixo do LD ($0,067 \text{ ng g}^{-1}$) foram consideradas não detectadas (n.d.). Os valores finais encontrados em ng g^{-1} foram multiplicados pelo volume do extrato final (1 mL) e divididos pela massa da amostra (5 g) utilizada na extração (Tabela 3.16 e 3.17).

Tabela 3.15. Dados relativos as equações das curvas analíticas, linearidade (r), limites de detecção (LD em ng g^{-1}) e limites de quantificação (LQ em ng g^{-1}) para os HPA em sedimentos.

Composto	Equação da curva	r	LD	LQ
Naftaleno	$y = 0,5614x + 0,9268$	0,998	0,067	0,2
Acenaftileno	$y = 0,2603x + 0,4329$	0,997	0,067	0,2
Acenafteno	$y = 1,3374x + 1,124$	0,998	0,067	0,2
Fluoreno	$y = 0,5373x + 0,3679$	0,998	0,067	0,2
Fenantreno	$y = 0,5373x + 0,3679$	0,995	0,067	0,2
Antraceno	$y = 0,3661x + 0,1646$	0,998	0,067	0,2
Fluoranteno	$y = 1,3583x + 0,9153$	0,998	0,067	0,2
Pireno	$y = 1,4998x + 1,0565$	0,998	0,067	0,2
Benzo(a)antraceno	$y = 1,0768x - 3,2489$	0,998	0,067	0,2
Criseno	$y = 1,3196x - 0,4061$	0,999	0,067	0,2
Benzo(b)fluoranteno	$y = 1,0256x - 3,4192$	0,999	0,067	0,2
Benzo(k)fluoranteno	$y = 1,0719x - 1,3532$	0,999	0,067	0,2
Benzo(a)pireno	$y = 0,9107x - 3,1332$	0,999	0,067	0,2
Indeno(1,2,3-cd)pireno	$y = 0,4632x - 2,0861$	0,996	0,067	0,2
Dibenzo(a,h)antraceno	$y = 0,4006x - 3,8938$	0,995	0,067	0,2
Benzo(g,h,i)perileno	$y = 0,555x - 2,6713$	0,999	0,067	0,2

Tabela 3.16. HPA quantificados nos sedimentos superficiais do sistema estuarino Sergipe-Poxim (em ng g⁻¹). Amostras S1_d a S15_d, total dos HPA por amostra (ΣHPA), total dos HPA por número de anéis (ΣHPA2-3anéis; ΣHPA4-6anéis): período seco.

Anéis	Composto	Estações de coleta																
		S1 _d	S1M _d	S2 _d	S3 _d	S4 _d	S5 _d	S6 _d	S7 _d	S8 _d	S9 _d	S9M _d	S10 _d	S11 _d	S12 _d	S13 _d	S14 _d	S15 _d
2	Naftaleno	0,7	0,5	n.d.	1,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	0,6	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.
3	Acenaftileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	Acenafteno	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	Fluoreno	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	Fenantreno	n.d.	0,5	n.d.	1,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	Antraceno	n.d.	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4	Fluoranteno	0,5	0,6	n.d.	2,2	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,4	2,0	n.d.	0,4	n.d.	n.d.	2,0
4	Pireno	0,7	0,5	n.d.	2,4	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,5	1,6	n.d.	0,4	n.d.	n.d.	1,8
4	Benzo(a)antraceno	n.d.	1,8	n.d.	2,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,4	1,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,0
4	Criseno	n.d.	1,6	n.d.	2,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,4	1,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,8
5	Benzo(b)fluoranteno	n.d.	1,7	n.d.	4,8	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,4	2,3	n.d.	1,3	n.d.	n.d.	2,5
5	Benzo(k)fluoranteno	n.d.	0,6	n.d.	1,9	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,4	0,7	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	0,9
5	Benzo(a)pireno	n.d.	0,7	n.d.	1,4	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,7	1,2	n.d.	0,7	n.d.	n.d.	0,9
6	Indeno(1,2,3-cd)pireno	n.d.	1,9	n.d.	4,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,4	2,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,6
5	Dibenzo(a,h)antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6	Benzo(g,h,i)perileno	1,5	1,1	n.d.	4,2	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,9	1,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,4
	ΣHPA	3,3	12,5	-	28,4	2,2	-	-	-	-	-	19,4	16,4	-	3,3	-	-	16,9
	Σ2-3anéis	0,7	1,6	-	2,2	-	-	-	-	-	-	1,3	1,4	-	0,3	-	-	-
	Σ4-6anéis	2,6	10,5	-	26,2	2,2	-	-	-	-	-	18,1	14,5	-	3,0	-	-	16,9

n.d. – não detectado.

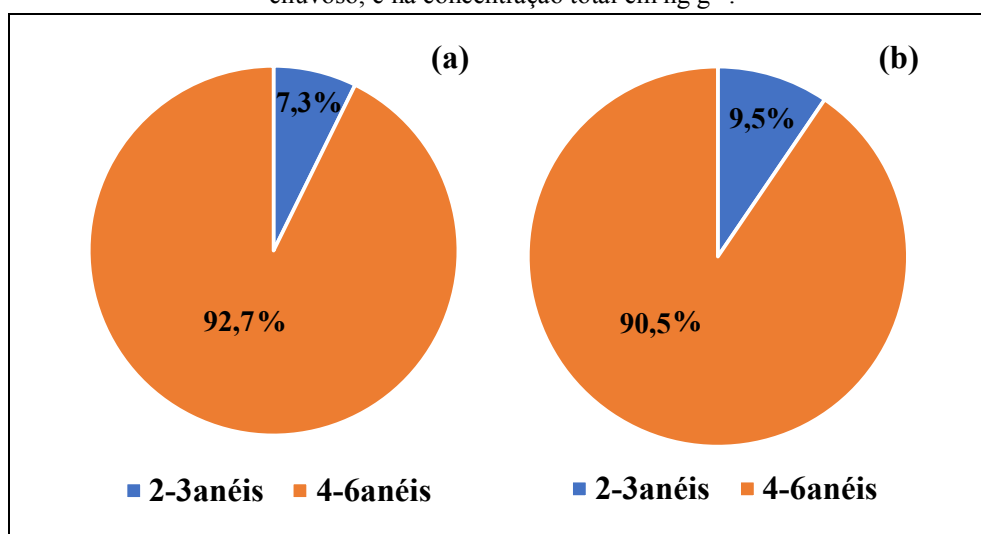
Tabela 3.17. HPA quantificados nos sedimentos superficiais do sistema estuarino Sergipe-Poxim (em ng g⁻¹). Amostras S1M_r a S15_r, total dos HPA por amostra (ΣHPA), total dos HPA por número de anéis (ΣHPA2-3anéis; ΣHPA4-6anéis): período chuvoso.

Anéis	Composto	Estações de coleta															
		S1M _r	S2 _r	S3 _r	S4 _r	S5 _r	S6 _r	S7 _r	S8 _r	S9 _r	S9M _r	S10 _r	S11 _r	S12 _r	S13 _r	S14 _r	S15 _r
2	Naftaleno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	2,9	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.
3	Acenaftileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	Acenafteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	Fluoreno	n.d.	3,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	Fenantreno	<LQ	n.d.	<LQ	0,4	0,4	0,3	0,3	0,5	0,3	0,4	0,7	2,5	0,3	<LQ	<LQ	0,2
3	Antraceno	n.d.	0,5	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4	Fluoranteno	0,3	n.d.	n.d.	0,4	0,2	0,2	<LQ	0,2	0,8	n.d.	0,3	0,5	<LQ	n.d.	n.d.	<LQ
4	Pireno	0,3	n.d.	n.d.	0,5	0,3	0,3	0,3	0,2	0,9	0,2	0,5	0,6	0,3	n.d.	n.d.	0,4
4	Benzo(a)antraceno	1,0	5,1	0,7	1,1	1,4	1,0	0,8	0,8	1,2	0,8	0,3	1,2	1,1	0,7	0,6	0,7
4	Criseno	n.d.	0,2	n.d.	<LQ	0,8	n.d.	n.d.	0,3	3,8	n.d.	0,7	0,2	<LQ	<LQ	n.d.	0,2
5	Benzo(b)fluoranteno	1,2	0,7	0,7	1,1	2,1	0,8	0,7	1,1	1,6	0,8	<LQ	1,0	0,9	0,7	0,7	0,9
5	Benzo(k)fluoranteno	0,4	0,4	0,3	0,4	0,8	0,3	0,3	0,4	0,5	0,3	n.d.	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
5	Benzo(a)pireno	1,0	5,1	0,7	1,0	1,9	0,9	0,7	1,0	1,3	0,8	<LQ	0,9	0,8	0,7	0,7	0,8
6	Indeno(1,2,3-cd)pireno	1,4	0,9	0,9	0,9	1,6	1,0	0,9	1,1	1,6	0,9	n.d.	0,9	0,9	0,9	0,9	1,1
5	Dibenzo(a,h)antraceno	2,0	2,2	1,9	1,9	2,1	1,9	1,9	2,1	2,2	1,9	n.d.	2,1	2,0	1,9	2,0	2,0
6	Benzo(g,h,i)perileno	1,4	1,0	1,0	1,0	1,5	1,0	1,0	1,2	1,5	1,0	n.d.	1,5	1,3	1,0	1,0	1,1
	ΣHPA	9,0	19,5	6,2	8,5	13,0	7,6	6,9	9,5	15,8	7,0	5,4	12,0	8,0	6,2	6,2	7,6
	Σ2-3anéis	-	3,9	-	0,4	0,4	0,3	0,3	1,1	0,3	0,4	3,6	2,9	0,3	-	-	0,2
	Σ4-6anéis	9,0	15,6	6,2	8,1	12,6	7,4	6,6	8,4	15,5	6,6	1,8	9,2	7,6	6,2	6,2	7,4

n.d. – não detectado.

O somatório das concentrações dos HPA ($\sum\text{HPA}$) por estação de coleta, no período seco, variou de $2,2 \text{ ng g}^{-1}$ (S4_d) a $28,4 \text{ ng g}^{-1}$ (S3_d), com valor médio de $14,4 \pm 9,3 \text{ ng g}^{-1}$, sendo que 92,7% do total proveniente são de HPA de HMM e 7,3%, HPA de LMM (Figura 3.11a). No período chuvoso a variação foi de $5,4 \text{ ng g}^{-1}$ (S10_r) a $19,5 \text{ ng g}^{-1}$ (S2_r), com valor médio de $7,8 \pm 2,9 \text{ ng g}^{-1}$, sendo que 90,5% das amostras foram compostas por HPA de HMM e 9,5% por HPA de LMM (Figura 3.11b).

Figura 3.11. Mudança sazonal na composição percentual do $\sum\text{HPA}$ em (a) período seco e (b) período chuvoso; e na concentração total em ng g^{-1} .



Como observado na Figura 3.11, em ambos os períodos, os HPA de HMM foram os mais abundantes nas amostras de sedimentos coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim [27,67].

Pode-se considerar que o $\sum\text{HPA} < 100 \text{ ng g}^{-1}$ indica baixa contaminação; $100 \text{ ng g}^{-1} < \sum\text{HPA} < 1000 \text{ ng g}^{-1}$ representa poluição moderada; $1000 \text{ ng g}^{-1} < \sum\text{HPA} < 5000 \text{ ng g}^{-1}$ apresenta alta contaminação; e $\sum\text{HPA} > 5000 \text{ ng g}^{-1}$ refere-se à poluição muito alta [3,79]. Portanto, as amostras coletadas apresentaram-se como não contaminadas (S2_d, S5_d a S9_d, S11_d, S13_d e S14_d) e de baixa contaminação (todas as outras amostras). A variação dos resultados deste trabalho foi menor do que os valores encontrados em outros trabalhos (Tabela 3.18).

Tabela 3.18. Variação da soma dos HPA (em ng g⁻¹) em sedimentos no Brasil e em outras partes do mundo.

Ambiente aquático	País	Variação em ng g ⁻¹	Autores
Sistema estuarino	Brasil	2,2 a 28,4 (período seco)	Este estudo
Sergipe-Poxim		5,4 a 19,5 (período chuvoso)	
Estuário do rio Amazonas	Brasil	22,2 a 158,9	[80]
Baía de Todos os Santos	Brasil	< LD a 533	[81]
Estuário do rio São Paulo	Brasil	106,36 a 1.825,35 (período chuvoso) 11,45 a 357,37 (período seco)	[12]
Bacia Sergipe-Alagoas	Brasil	< LD a 127,3	[82]
Sistema estuarino Capiberibe	Brasil	< LD a 247,6	[83]
Rio Paraíba do Sul	Brasil	87 a 9344	[4]
Mangue Carijós	Brasil	139,7 a 254,1	[84]
Mangue do Rio Tavares		25,9 a 434,2	
Mangue Itacorubi		6,0 a 128,8	
Lago Nansi	China	80,31 a 639,23	[64]
Rio Brisbane	Austrália	148 a 3.079	[50]
Djibouti	República de Djibouti	2,65 a 3.760,11	[10]
Estuário de Cochin	Índia	304 a 14.194	[11]

No trabalho de Zhang *et al.* (2016) [67], os HPA com AMM foram mais abundantes nos sedimentos do que na água do mar e constituíram aproximadamente 34% a 68% do total de HPA. Gu *et al.* (2017) [85] também relataram que a composição padrão dos HPA nos sedimentos superficiais coletados a partir do lago Fuxian (China) foram caracterizados pelo domínio de HPA de AMM. A razão para essa diferença é que os HPA com mais anéis são menos biodegradáveis e têm menor solubilidade do que os HPA de BMM, tendendo a serem adsorvidos por partículas que sedimentam [67,86]. Este fato está muito relacionado ao K_{ow} , como explicado no item 3.2.1 (pág. 95) deste capítulo. Quando o $\log K_{ow}$ for maior que 4,0, há um forte potencial hidrofóbico no composto. Assim, os HPA de 4 a 6 anéis possuem $\log K_{ow} > 5,0$, indicando sua maior tendência a se acumular na matéria orgânica sedimentar e/ou gordura animal do que os HPA de 2 a 3 anéis, que apresentam $\log K_{ow} < 5$ (ver Tabela 3.1, item 3.2.1, pág. 95). No entanto, não é incomum encontrar em sedimentos o predomínio de HPA de 3 anéis. Estes foram mais abundantes

nos sedimentos superficiais nos trabalhos de [9] e [86], perfazendo porcentagens de 61,55% e 69% do total de HPA, respectivamente.

Então, para investigar o comportamento dos HPA nos sedimentos superficiais coletados, testes de correlação de Pearson foram realizados baseados nas variações do Σ HPA *versus* %MO em ambos os períodos. Uma correlação positiva forte ($r = 0,75$, $p < 0,05$) (período seco); e positiva moderada ($r = 0,66$, $p < 0,05$) (período chuvoso) foram observadas entre estes parâmetros. Ou seja, quanto maior a matéria orgânica, maior a quantidade de HPA nos sedimentos superficiais. Outros estudos revelam esta mesma relação, sendo característica da distribuição dos HPA em sedimentos [87,88]. No entanto, este resultado não representa uma homogeneidade em trabalhos de outros autores; nos quais não foi encontrada relação significativa entre as concentrações de HPA e a %MO em sedimentos, indicando um padrão de distribuição primário e múltiplas fontes primárias dos HPA na região de estudo [47]. Portanto, é demonstrado uma grande complexidade ambiental principalmente em trabalhos que aplicam esta relação de forma sazonal.

Correlações de Pearson baseadas na influência do carbono orgânico total (TOC), granulometria e distribuição dos HPA em sedimentos superficiais coletados nos períodos seco (CP1) e chuvoso (CP2) no estuário também foram testadas no rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Brasil [12]. O trabalho dividiu a relação do TOC com os HPA de LMM e os de HMM. Em CP1, uma correlação significativa do TOC com os HPA de LMM foi observada. Segundo os autores, os HPA de LMM apresentam uma alta afinidade com a MO autóctone a partir de origem planctônica e MO alóctone de origem terrestre. Em contraste, os HPA de HMM são usualmente associados com o carbono negro e são indisponíveis para associarem-se a MO. Os HPA de HMM revelaram uma correlação significativa somente com os sedimentos finos. Em CP2, não foram encontradas correlações do TOC ou sedimentos finos com os HPA de LMM ou HMM. Eles sugeriram que em baixas concentrações, os HPA são levemente influenciados pelo TOC e sedimentos finos. Portanto, como as concentrações encontradas neste trabalho são baixas e em algumas amostras os HPA não foram detectados, os resultados podem estar sendo influenciados pela complexidade do sistema estuarino Sergipe-Poxim e suas diversas fontes de HPA alóctones e autóctones.

Algumas das amostras coletadas no período seco (9 das 17 amostras) não apresentaram HPA em sua composição. Então, o somatório total dos HPA neste período foi mais influenciado pelas amostras individuais S3_d, S9M_d, S10_d e S15_d (equivalente a

50% das amostras que apresentaram HPA) do que pela malha amostral total deste período. Estas quatro amostras apresentaram 80,2 dos 101,6 ng g⁻¹ totais de HPA detectados (período seco). Além disso, estas amostras tiveram somatórios superiores aos calculados nas mesmas estações no período chuvoso. Isto pode estar relacionado a fontes locais de contaminação para o período seco e uma maior dispersão dos HPA no período chuvoso por causa do maior fluxo e escoamento de água neste período [78], o que corrobora os resultados encontrados para as águas superficiais. Esta pode ser também uma provável causa da diferença sazonal de quantificação dos HPA nos dois períodos deste estudo.

A amostra S3_d apresentou no período seco o maior Σ HPA (28,4 ng g⁻¹), bem como o maior valor para compostos de HMM (26,2 ng g⁻¹). Para o período chuvoso, a amostra S2_r apresentou um maior somatório de HPA (19,5 ng g⁻¹) e destes, 15,6 ng g⁻¹ foram de HPA de HMM. Estas duas amostras se encontram na região, onde a confluência dos rios Sergipe-Poxim ocorre, mais próximas a foz do sistema estuarino e mais influenciadas pelo esgoto que entra pelo antigo rio Tramandaí e pelo canal da Avenida Anízio Azevedo (antigo rio Tramandaí Pequeno).

Apenas o benzo(b)fluoranteno respondeu por 16,1% do valor total de HPA quantificados nas amostras do período seco, seguido pelo benzo(g,h,i)perileno (14,8%) e indeno(1,2,3-cd)pireno (11,8%). No período chuvoso, a porcentagem de HPA de 5 a 6 anéis foi de 68,7% do total de HPA, sendo o dibenzo(a,h)antraceno o de maior abundância (20,1%). Os compostos de 5 a 6 anéis são conhecidos por serem mais carcinogênicos para humanos. Através da cadeia alimentar, os HPA são fortemente acumulados em organismos aquáticos e, posteriormente, quando consumidos, representam uma ameaça à saúde humana [67].

No período seco, as concentrações individuais dos HPA no sedimento variaram de 0,3 ng g⁻¹ (S12_d e S4_d) a 4,8 ng g⁻¹ (S3_d), com um valor médio de $1,3 \pm 0,8$ ng g⁻¹ e, no período chuvoso, esta variação foi de 0,2 ng g⁻¹ (S2_r, S5_r, S6_r, S9M_r e S15_r) a 5,1 ng g⁻¹ (S2_r), com um valor médio de $0,8 \pm 0,5$ ng g⁻¹. Estes níveis de concentração foram comparados com as Tabelas de Referência Rápida de Triagem da NOAA (do inglês *Screening Quick Reference Tables* - Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos Estados Unidos, NOAA) [89]. Este conjunto de tabelas apresenta concentrações de triagem para contaminantes inorgânicos e orgânicos em vários meios ambientais. A NOAA identifica os potenciais impactos nos recursos e habitats costeiros susceptíveis de serem afetados por resíduos perigosos. Esta norma estabelece o nível de efeito de limiar (TEL), o intervalo de efeito baixo (ERL) e o nível de efeito provável (PEL) [90]. A Tabela

3.19 compara as diretrizes de toxicidade para 16 HPA individuais com os níveis encontrados neste estudo.

Tabela 3.19. Guia de toxicidade (NOAA) e faixa de concentração de HPA em sedimentos coletados a partir do sistema estuarino Sergipe-Poxim em ambos os períodos.

Sedimento em ambientes marinhos (ng g⁻¹)					
Composto	TEL	ERL	PEL	Período seco	Período chuvoso
Naftaleno	34,6	160,0	391,0	<LD – 1,0	<LD – 2,9
Acenaftileno	5,9	44,0	128,0	<LD – 0,8	<LD – 0,3
Acenafteno	6,71	16,0	88,9	<LD – 0,2	<LD
Fluoreno	21,2	19,0	144,0	<LD – 0,2	<LD – 3,4
Fenantreno	86,7	240,0	544,0	<LD – 1,1	<LD – 2,5
Antraceno	46,9	85,3	245,0	<LD – 0,5	<LD – 0,5
Fluoranteno	113,0	600,0	1494,0	<LD – 2,2	<LD – 0,8
Pireno	153,0	665,0	1398,0	<LD – 2,4	<LD – 0,9
Benzo(a)antraceno	74,8	261,0	693,0	<LD – 2,6	0,3 – 5,1
Criseno	108,0	384,0	846,0	<LD – 2,0	<LD – 3,8
Benzo(b)fluoranteno	-	-	-	<LD – 4,8	<LD – 2,1
Benzo(k)fluoranteno	-	-	-	<LD – 1,9	<LD – 0,8
Benzo(a)pireno	88,3	430,0	763,0	<LD – 1,7	<LD – 1,9
Indeno(1,2,3-cd)pireno	-	-	-	<LD – 4,8	<LD – 1,6
Dibenzo(a,h)antraceno	6,22	63,4	135,0	<LD – 1,5	<LD – 2,2
Benzo(g,h,i)perileno	-	-	-	<LD – 4,2	<LD – 1,5
ΣHPA	1684,0	4022,0	16770,0	<2,2 – 28,4	5,4 – 19,5

TEL: Threshold effect level (nível de efeito limite);

ERL: Effect range low (Baixa faixa de efeito);

PEL: Probable effect level (Provável nível de efeito) [80].

As concentrações individuais de HPA apresentaram-se abaixo do TEL, sugerindo que raramente se observariam efeitos adversos em organismos que vivem no sistema estuarino Sergipe-Poxim. No entanto, para uma avaliação mais efetiva sobre o risco ecológico, os valores médios de $RQ_{\Sigma HPA(NCs)}$ e $RQ_{\Sigma HPA(MPCs)}$ foram calculados e são apresentados na Tabela 3.20.

Tabela 3.20. Valores dos quocientes de risco (RQ) dos HPA em águas superficiais coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim.

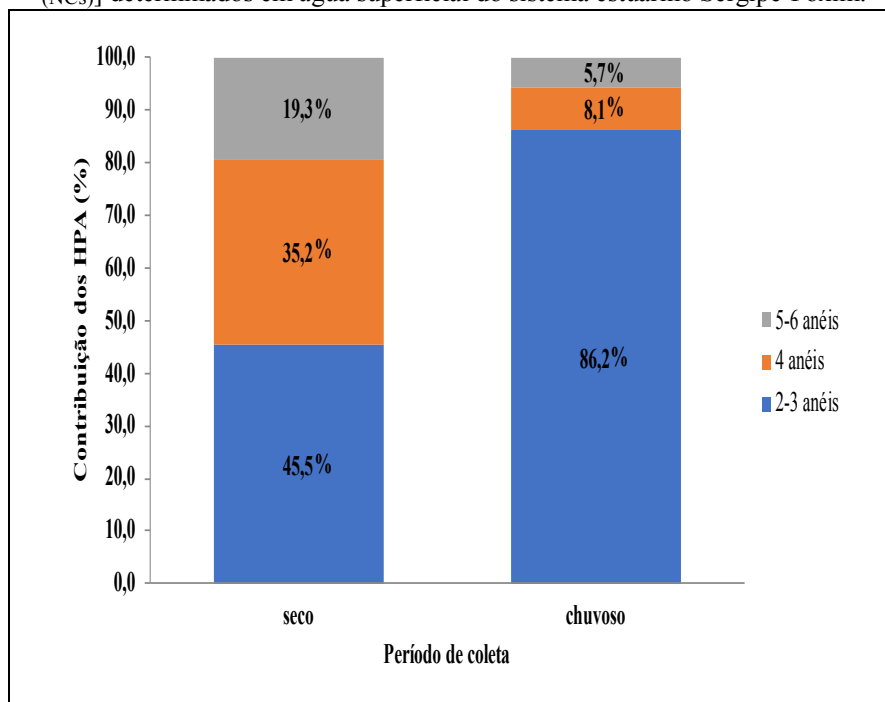
Composto	Período seco		Período chuvoso	
	RQ Σ HPA(NCs)	RQ Σ HPA(MPCs)	RQ Σ HPA(NCs)	RQ Σ HPA(MPCs)
Naftaleno	0,393	0,004	2,057	0,021
Acenaftileno	0,667	0,007	0,250	0,003
Acenafteno	0,167	0,002	0,000	0,000
Fluoreno	0,167	0,002	2,825	0,028
Fenantreno	0,157	0,002	0,076	0,001
Antraceno	0,417	0,004	0,283	0,003
Fluoranteno	0,038	0,000	0,012	0,000
Pireno	0,917	0,009	0,254	0,003
Benzo(a)antraceno	0,556	0,006	0,247	0,002
Criseno	0,013	0,000	0,003	0,000
Benzo(b)fluoranteno	0,639	0,006	0,236	0,002
Benzo(k)fluoranteno	0,029	0,000	0,013	0,000
Benzo(a)pireno	0,033	0,000	0,033	0,000
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,085	0,001	0,035	0,000
Dibenzo(a,h)antraceno	0,025	0,000	0,033	0,000
Benzo(g,h,i)perileno	0,021	0,000	0,013	0,000
Σ HPA	0,012	0,000	0,017	0,000

Observa-se que no período seco, os valores de RQ Σ HPA(NCs) foram todos menores que 1,0, sugerindo ausência de risco ecológico, enquanto que no período chuvoso, RQ Σ HPA(NCs) de naftaleno e fluoreno, apresentaram risco moderado ($> 1,0$). Já os valores médios de RQ Σ HPA(MPCs) foram $< 1,0$ para naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e indeno(1,2,3-cd)pireno (período seco); e naftaleno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno, benzo(a)antraceno e benzo(b)fluoranteno (período chuvoso), indicando que o sistema estuarino Sergipe-Poxim apresenta grau de risco ecológico moderado. Esses resultados apontam para a necessidade de emprego de processo de correção para sanar quaisquer possibilidades de risco à biota.

O risco ecológico do Σ HPA foi considerado baixo com valores de RQ Σ HPA(NCs) entre 0,012 e 0,017. Além disso, os valores de RQ Σ HPA(MPCs) iguais a 0,000 nos dois períodos de amostragem sugerem um baixo risco ecológico do Σ HPA. Como mostrado na Figura 3.12, os HPA de LMM foram os principais contribuintes para o risco ecológico

$[RQ_{\Sigma HPA(NCs)}]$ em ambos os períodos, seguidos pelos HPA de 4 anéis e 5 a 6 anéis. Estes resultados corroboram os referenciados no guia de toxicidade do NOAA. No geral, estes resultados demonstraram níveis baixos a moderados dos HPA nos sedimentos do sistema estuarino Sergipe-Poxim e medidas corretivas precisam ser tomadas.

Figura 3.12. Contribuição percentual (%) por anéis a partir dos valores do quociente de risco $[RQ_{\Sigma HPA(NCs)}]$ determinados em água superficial do sistema estuarino Sergipe-Poxim.



3.5.3.2 Fontes dos HPA determinados no sedimento

As razões usadas foram: $FLT/(FLT+PIR)$, $\Sigma LMM/\Sigma HMM$ e BbF/BkF (Tabela 3.21). Para o período seco, a razão diagnóstica $FLT/(FLT+PIR)$ indicou a predominância de fontes pirogênicas, sendo as amostras $S1_d$, $S3_d$, $S4_d$, $S9M_d$ e $S12_d$ atribuídas à combustão de combustíveis fósseis, enquanto para as amostras $S1M_d$, $S10_d$ e $S15_d$ foi observada a combustão de biomassa [35]. A razão BbF/BkF indicou também fontes pirogênicas a partir da emissão de diesel (valores maiores que 0,6) [91]. O período chuvoso também apresentou uma predominância de fontes pirogênicas variando de emissão de diesel ou combustão de combustíveis fósseis com exceção para a amostra $S10_r$ que mostrou uma contaminação petrogênica, ou seja, apresentou a razão $\Sigma LMM/\Sigma HMM$ maior que 1,0, além da razão $FLT/(FLT+PIR) < 0,4$. Portanto, estes valores podem ser

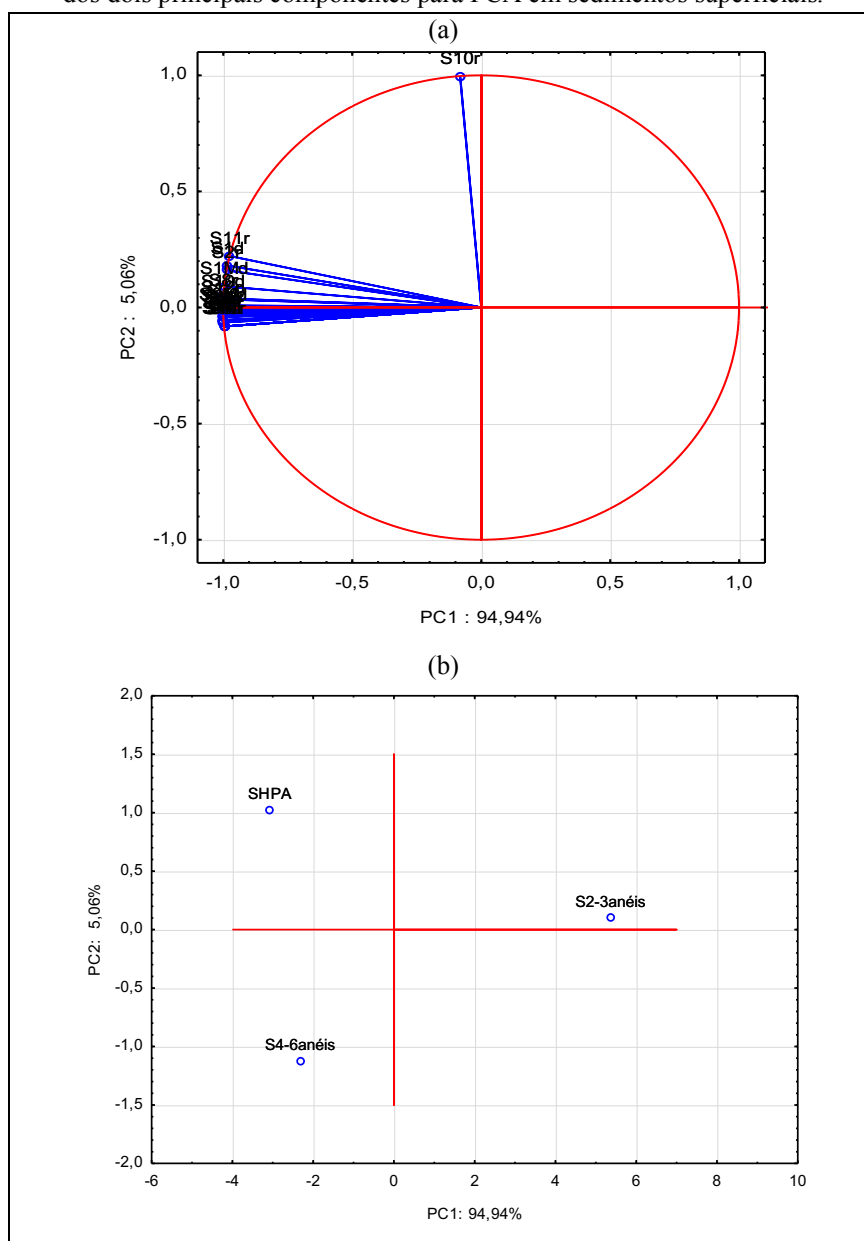
associados mais intensamente com o intenso tráfego veicular nas vizinhanças das estações amostrais e queima de lixo principalmente as margens do sistema estuarino. Esta queima, bastante comum na região, foi observada durante as coletas.

Tabela 3.21. Resultados das razões diagnósticas dos HPA determinados nos sedimentos do sistema estuarino Sergipe-Poxim (período seco e chuvoso).

Estuário Sergipe (período seco e chuvoso):				
Período	FLT/ (FLT+PIR)	BbF/BkF	ΣLMM/ΣHMM	
Seco _d	S1 _d	0,41	-	0,26
	S1M _d	0,54	3,03	0,20
	S3 _d	0,48	2,45	0,08
	S4 _d	0,48	1,36	-
	S9M _d	0,48	2,53	0,07
	S10 _d	0,55	3,27	0,13
	S12 _d	0,49	5,07	0,09
	S15 _d	0,53	2,74	-
	Pirogênica	Pirogênica a partir de emissão de diesel	pirogênica	
Chuvoso _r	S1Mr	0,50	3,00	-
	S2r	-	1,75	0,25
	S3r	-	2,33	-
	S4r	0,44	2,75	0,05
	S5r	0,40	2,63	0,03
	S6r	0,40	2,67	0,04
	S7r	-	2,33	0,05
	S8r	0,50	2,75	0,13
	S9r	0,47	3,20	0,02
	S9Mr	-	2,67	0,06
	S10r	0,38	-	2,00
	S11r	0,45	3,33	0,30
	S12r	-	3,00	0,04
	S13r	-	2,33	-
	S14r	-	2,33	-
	S15r	-	3,00	0,03
	Pirogênica ou Petrogênica	Pirogênica a partir de emissão de diesel	Pirogênica ou Petrogênica	

Para melhor identificar essa diferença entre a maioria das amostras e a S10_r, uma PCA foi calculada. A PCA foi realizada em um conjunto de dados contendo 3 variáveis baseadas na soma dos HPA e as respectivas amostras para comparar o padrão composicional. Os dois principais fatores (PC1 e PC2) calculados representaram uma variância total de 100%. A primeira componente (PC1) apresentou 94,94% de variação e a segunda componentes (PC2) variou 5,06% (Figura 3.13). Observa-se que a amostra S10_r teve o mesmo comportamento da amostra W10_r. Estas amostras provavelmente possuem uma influência petrogênica a partir de combustível fóssil.

Figura 3.13. Gráficos (a) casos (*scores*): soma dos HPA; e (b) variáveis (*loadings*): estações amostrais dos dois principais componentes para PCA em sedimentos superficiais.



3.5.4 Ostras (*Crassostrea* sp.)

3.5.4.1 Concentração, Distribuição e Sazonalidade dos HPA nas ostras

As recuperações médias para NAF-d₈, ACENA-d₁₀, FEN-d₁₀, CRI-d₁₀ e PER-d₁₂ foram, respectivamente, $51 \pm 20,7 \%$, $79 \pm 26,5 \%$, $77 \pm 22,0 \%$, $78 \pm 21,3 \%$ e $74 \pm 21,2 \%$ ($n = 9$). Estes resultados foram baseados em curvas analíticas (5 pontos, variando de 1,0 a 50 ng mL⁻¹) que apresentaram linearidades satisfatórias ($r > 0,99$) (Tabela 3.22).

Tabela 3.22. Dados relativos as equações das curvas analíticas, linearidade (r), limites de detecção (LD em ng g⁻¹) e limites de quantificação (LQ em ng g⁻¹) para os HPA em ostras (*Crassostrea* sp.).

Composto	Equação da curva	r	LD	LQ
Naftaleno	$y = 1,218918x + 0,2735316$	0,999	0,25	0,75
Acenaftileno	$y = 0,6550304x - 9,205205e-004$	0,999	0,25	0,75
Acenafteno	$y = 2,923117x + 1,420485e-002$	0,999	0,25	0,75
Fluoreno	$y = 1,185057x + 1,999202e-002$	0,999	0,25	0,75
Fenantreno	$y = 1,425911x + 9,423905e-002$	0,999	0,25	0,75
Antraceno	$y = 1,053607x + 1,03931e-003$	0,999	0,25	0,75
Fluoranteno	$y = 3,755233x + 9,476454e-002$	0,999	0,25	0,75
Pireno	$y = 4,283401x + 8,023122e-002$	0,999	0,25	0,75
Benzo(a)antraceno	$y = 4,054897x + 1,445625e-003$	0,999	0,25	0,75
Criseno	$y = 4,142649x + 2,716179e-002$	0,999	0,25	0,75
Benzo(b)fluoranteno	$y = 4,002012x - 2,539262e-003$	0,999	0,25	0,75
Benzo(k)fluoranteno	$y = 4,290977x - 3,962126e-002$	0,999	0,25	0,75
Benzo(a)pireno	$y = 3,971315x - 3,80079e-002$	0,999	0,25	0,75
Indeno(1,2,3-cd)pireno	$y = 4,075166x - 7,586754e-002$	0,999	0,25	0,75
Dibenzo(a,h)antraceno	$y = 3,617355x - 1,004225e-002$	0,999	0,25	0,75
Benzo(g,h,i)perileno	$y = 3,326137x - 1,978386e-003$	0,999	0,25	0,75

O limite de quantificação (LQ) foi 0,75 ng g⁻¹ e o limite de detecção (LD) foi 3x menor que o LQ. As concentrações abaixo do LD foram consideradas não detectadas (n.d.). Os valores finais encontrados em ng g⁻¹ foram multiplicados pelo volume do extrato final (1 mL) e divididos pela massa da amostra (2 g) utilizada na extração (Tabela 3.23).

O somatório da concentração dos HPA (Σ HPA) por estação de coleta, no período seco, variou de $3,4 \text{ ng g}^{-1}$ (O4_d) a $38,7 \text{ ng g}^{-1}$ (O1M_d), com valor médio de $3,8 \pm 15,2 \text{ ng g}^{-1}$. No período chuvoso a variação foi de $4,3 \text{ ng g}^{-1}$ (O10_r) a $18,1 \text{ ng g}^{-1}$ (O4_r), com valor médio de $6,9 \pm 7,3 \text{ ng g}^{-1}$. As concentrações individuais variaram de <LQ a $14,8 \text{ ng g}^{-1}$ (O1M_d) com média de $1,7 \pm 3,7 \text{ ng g}^{-1}$ (período seco) e <LQ a $13,1 \text{ ng g}^{-1}$ (O4_r) com média de $2,4 \pm 4,0 \text{ ng g}^{-1}$ (período chuvoso).

Tabela 3.23. HPA quantificados nas ostras do sistema estuarino Sergipe-Poxim (em ng g^{-1}). Amostras O1M_d a O15_r, total dos HPA por amostra (Σ HPA), total dos HPA por número de anéis (Σ 2-3anéis; Σ 4-6anéis): períodos seco e chuvoso.

Composto	Período seco					Período chuvoso			
	O1M _d	O4 _d	O5 _d	O9M _d	O10 _d	O1M _r	O4 _r	O5 _r	O10 _r
Naftaleno	14,8	0,9	2,2	3,5	1,3	<LQ	<LQ	<LQ	1,0
Acenaftileno	1,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafteno	1,5	nd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoreno	1,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenantreno	3,1	1,7	<LQ	0,9	<LQ	n.d.	1,5	1,1	n.d.
Antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoranteno	2,9	<LQ	<LQ	1,2	<LQ	n.d.	3,5	1,3	<LQ
Pireno	9,7	0,8	1,6	6,2	2,1	n.d.	13,1	4,5	3,3
Benzo(a)antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Criseno	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(b)fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(k)fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(a)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(1,2,3-cd)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo(a,h)antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(g,h,i)perileno	4,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Σ HPA	38,7	3,4	3,8	11,8	3,4	<LQ	18,1	6,9	4,3
Σ 2-3anéis	21,9	2,6	2,2	4,4	1,3	-	1,5	1,1	1
Σ 4-6anéis	16,8	0,8	1,6	7,4	2,1	-	16,6	5,8	3,3

n.d. – não detectado

No período seco, as maiores concentrações de HPA foram observadas na amostra O1M_d. Neste mesmo ponto de amostragem, no período chuvoso, os HPA foram menores que os LQ e a amostra O4_r apresentou o maior Σ HPA. As concentrações totais de HPA abaixo de 50 ng g^{-1} em moluscos bivalves (massa seca) podem ser consideradas

como *background* de poluição, enquanto que valores acima de 200 ng g⁻¹ refletem a exposição da biota a HPA provenientes de fontes urbanas e industriais vicinais; e valores acima de 500 ng g⁻¹ indicam HPA proveniente de possível derramamento de óleo [23]. Neste trabalho, as concentrações totais de HPA nas amostras podem ser indicativas de *background* de poluição.

Quando comparados os níveis de HPA quantificados nas ostras do sistema estuarino Sergipe-Poxim com outros estudos (Tabela 3.24), observa-se que este apresenta menores concentrações. Vale ressaltar que mesmo as referências que trazem espécies semelhantes as deste trabalho os níveis foram maiores.

Tabela 3.24. Variação da soma dos HPA (em ng g⁻¹) determinados em organismos bivalves no Brasil e em outras partes do mundo.

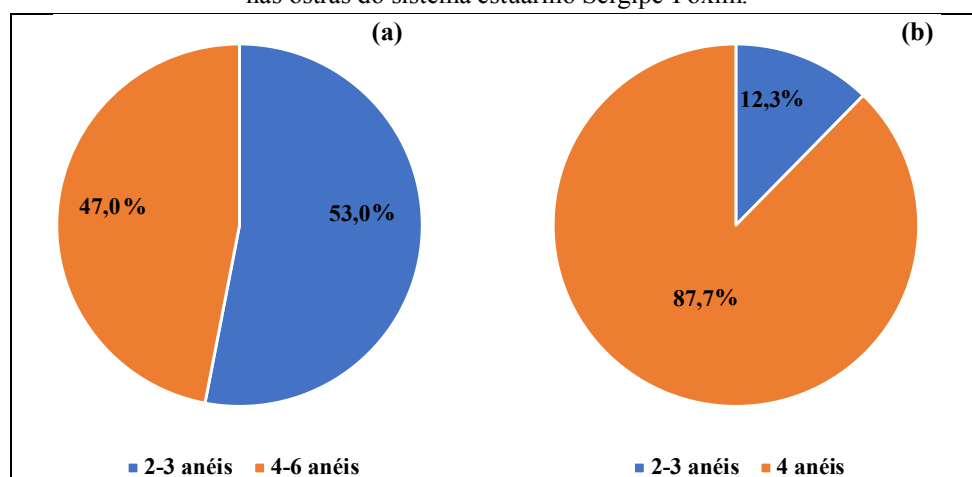
Ambiente aquático	Espécie	País	Variação (ng g ⁻¹)	Autores
Sistema estuarino Sergipe-Poxim	<i>Crassostrea</i> sp.	Brasil	3,4 a 38,7	Este estudo
Estuário de Urdaibai	<i>Crassostrea</i> sp.	Espanha	300 a 1400	[92]
Manguezal de Guadaloupe	<i>Crassostrea rhizophorae</i>	França	66 a 961	[6]
Guangdong	Ostras*	China	231 a 1178	[93]
Baía de Guanabara	<i>Perna perna</i>	Brasil	9 a 273	[94]
Dar es Salaam	<i>Saccostrea cucullata</i>	Tanzânia	170 a 650	[95]
Lagoa de Mundaú	<i>Mytella charruana</i>	Brasil	41,4 a 52,5	[4]
Angra dos Reis	<i>Nodipecten nodosus</i>	Brasil	111 a 169	[55]
Mar Tyrrhenian	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Itália	4,47 a 905,66	[96]
Lago Bizerte	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Tunisia	107,4 a 430,7	[97]
Baía Sul da Ilha de Santa Catarina	<i>Perna perna</i>	Brasil	38,96 a 63,47	[98]
Baía de Guanabara			62,92 a 243,59	

*espécie não informada

Sugeriu-se também que, assim como em sedimentos, as concentrações de HPA em bivalves (massa seca) são categorizadas em quatro grupos: baixa (0 a 100 ng g⁻¹), moderada (100 a 1000 ng g⁻¹), alta (1000 a 5000 ng g⁻¹) e muito alto (> 5000 ng g⁻¹) [3]. Neste sentido, com os dados aqui apresentados, os HPA quantificados podem ser considerados em baixos níveis de concentração.

A distribuição dos diferentes compostos estudados mostra que para o período seco, os compostos di e tri-aromáticos (53,0% do Σ HPA) e tetra-aromáticos (40,1% do Σ HPA) são altamente acumulados nos tecidos moles (Figura 3.14a). O naftaleno apresentou maior dominância, com 37,2% do total dos HPA, seguido do pireno (33,4%), fenantreno (9,3%) e fluoranteno (6,7%). Os demais HPA foram quantificados somente na amostra S1Md, com valores de porcentagem total entre 2,0 e 2,5%. No período chuvoso, foi observada uma inversão, ou seja, os compostos tetra-aromáticos foram predominantes (87,7%), enquanto que os compostos di e tri-aromáticos apresentaram 12,3% (Figura 3.14b). Os HPA pireno, fluoranteno e fenantreno foram responsáveis respectivamente por 71,3; 16,4; e 8,9% do total de HPA.

Figura 3.14. Mudança sazonal na composição percentual dos HPA nos períodos (a) seco e (b) chuvoso; nas ostras do sistema estuarino Sergipe-Poxim.



Ainda no período chuvoso, o naftaleno foi quantificado somente na amostra O10r. Outros trabalhos na literatura também trazem a predominância de HPA de 2 a 4 anéis em organismos bivalves [55,98,99]. Isto é uma indicação de que as ostras deste trabalho assimilaram preferencialmente os compostos de 2 a 4 anéis o que é corrobora os outros resultados na literatura. Os bivalves foram expostos a contaminantes que estavam principalmente associados à fração mais solúvel em água, podendo ter havido uma contaminação recente da área por óleo e ou seus derivados principalmente no período seco [24,98].

Em ambiente marinho, os compostos de menores massas moleculares (di e tri-aromáticos) são preferencialmente acumulados nos organismos [6]. Eles apresentaram

resultados de HPA em ostras coletadas no manguezal de Guadalupe e a distribuição dos diferentes compostos estudados mostrou que os compostos tri-aromáticos (33,7% do Σ HPA) e tetra-aromáticos (34,1% do Σ HPA) foram também altamente acumulados nos tecidos moles, o que corrobora os resultados aqui apresentados [6].

A absorção de hidrocarbonetos de petróleo em ostras (*Crassostrea gigas* sp.) a partir da análise antes e pós-exposição a estes compostos foi analisada [100]. Os cromatogramas GC-FID não apresentaram hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos) detectáveis, mas uma alta abundância de HPA nas ostras. Segundo os autores [100], isto implica que apenas as frações dissolvidas do óleo (usado para expor as ostras), principalmente na forma de HPA, se acumularam nas ostras.

Embora a absorção e lançamento de hidrocarbonetos aromáticos dependa de processos como ventilação, circulação sanguínea, retenção no corpo do animal, excreção e metabolismo, tudo isso parece ser dependente da partição entre os hidrocarbonetos exposto na água e os tecidos lipídicos [101]. Autores encontraram evidências de que bivalves apresentam baixa capacidade de metabolismo de HPA, o que reforça o uso destes organismos como importantes espécies sentinelas para a avaliação de contaminação química nas regiões costeiras [72].

Todavia, para entender melhor se a biologia das ostras contribuiu para o acúmulo do HPA em seus tecidos, uma matriz de correlação foi calculada entre a porcentagem lipídica (%lip) e comprimento (comp) das ostras frente ao Σ HPA em ambos os períodos. Vale ressaltar que para a %lip somente os dados da primeira campanha foram coletados. Para o período seco, o resultado correlação entre o Σ HPA vs %lip mostrou-se fraco e negativo ($p > 0,05$) (Tabela 3.25).

Em um estudo realizado em 2016 não se encontrou nenhuma correlação significativa entre as concentrações totais de HPA frente ao peso, comprimento e níveis de gordura determinados nas amostras de ostras. Estes resultados também corroboram os dados aqui apresentados [47].

A correlação negativa pode ser explicada pela relação com o fator de concentração ou efeito de diluição do solvente, ou seja, se os HPA forem acumulados em uma pequena quantidade de lipídios, sua concentração poderá ser maior [102]. Vale ressaltar que o teor lipídico em organismos bivalves depende de fatores como temperatura do ambiente, disponibilidade de alimentos, estágio reprodutivo ou estoque energético [23].

Tabela 3.25. Resultados da matriz de correlação de Pearson referentes a distribuição dos HPA e características biológicas das ostras coletadas no sistema estuarino Sergipe-Poxim no período seco.

	Σ HPA	%lip	comp (cm)
Σ HPA	1		
%lip	-0,2116*	1	
comp (cm)	-0,4955*	-0,1622*	1

*p > 0,05

A correlação Σ HPA vs comp (Tabela 3.25) foi moderada e negativa, ou seja, a medida que os reduz o tamanho das ostras, o Σ HPA aumentou. Para o período chuvoso, o resultado da correlação Σ HPA vs comp mostrou uma desprezível e negativa correlação ($r = -0,1622$, $p > 0,05$). No entanto, estes resultados podem ser inconclusivos tanto pela reduzida quantidade de amostras ($n = 3$, período chuvoso), quanto porque a amostra O1M_r não apresentou HPA.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) [31] recomenda que em moluscos para consumo humano, a concentração de congêneres com o maior poder mutagênico conhecido (Σ BkF, BaA, BbF, BaP, DahA, IcdP) não exceda 200 ng g⁻¹ (massa seca) [103]. No Brasil, não há legislação específica para contaminação de alimentos por HPA, nem um limite "seguro" para seu consumo [98]. Aqui, o único HPA de 5 a 6 anéis detectado foi o benzo(g,h,i)perileno na amostra S1M_d, sendo que não há classificação de carcinogenicidade para tal composto, no entanto sua presença pode ser prejudicial às ostras. Vale ressaltar que fenantreno e pireno foram quantificados na maioria das amostras e isto já é preocupante visto que estes são muito tóxicos aos bivalves [36,40].

3.5.4.2 Fontes dos HPA determinados nas ostras

O acúmulo de HPA provenientes do meio ambiente ocorre em todos os organismos marinhos; no entanto, uma ampla variação nas concentrações dos tecidos resulta de variações nas concentrações ambientais, tempo de exposição e capacidade das espécies de metabolizar esses compostos [4]. Considerando que os bivalves são sésseis ou organismos de baixo movimento, eles mostram baixa capacidade de escapar de uma fonte pontual de contaminantes. Por isto, eles têm sido amplamente utilizados como organismos sentinelas, uma vez que contaminantes podem ser bioconcentrados em seus tecidos. Portanto, as contaminações de HPA em ostras é o resultado de múltiplos fatores

ambientais [47]. No entanto, como os HPA possuem uma maior tendência a serem gerados por fontes antropogênicas, o diagnóstico destas é necessário para tentar minimizar possíveis efeitos futuros e principalmente conter fontes pontuais. A vantagem de monitorar os HPA no tecido de bivalves sobre os sedimentos é que a concentração no bivalve representa uma média ponderada no tempo e a forma biodisponível dos HPA [35]. Neste sentido, as possíveis fontes dos HPA foram determinadas através dos cálculos das razões diagnósticas (Tabela 3.26).

Tabela 3.26. Resultados das razões diagnósticas dos HPA determinados nas ostras do sistema estuarino Sergipe-Poxim (período seco e chuvoso).

Período		FLT/(FLT+PIR)	$\Sigma\text{LMM}/\Sigma\text{HMM}$
Seco _d	O1M _d	0,23	1,30
	O4 _d	-	3,25
	O5 _d	-	1,38
	O9M _d	0,16	0,59
	O10 _d	-	0,62
Chuvoso _r	O4 _r	0,21	0,09
	O5 _r	0,22	0,19
	O10 _r	-	0,30
		Petrogênica	Pirogênica ou Petrogênica

Nos dados apresentados, as amostras do período seco apresentaram uma maior tendência a fontes petrogênicas com valores das razões $\text{FLT}/(\text{FLT}+\text{PIR}) < 0,4$; $\Sigma\text{LMM}/\Sigma\text{HMM} > 1,0$. No período chuvoso, as fontes petrogênicas foram diagnosticadas na razão $\text{FLT}/(\text{FLT}+\text{PIR})$ para O4_r e O5_r. No geral, pode-se considerar uma mistura de fontes em ambos os períodos. Estes resultados refletem o que já foi comentado anteriormente, no qual apresenta uma diversidade de origens destes compostos no sistema estuarino. Estas diferentes origens, bem como outros parâmetros, como as características físico-químicas dos compostos, características dos sedimentos, e dos organismos, influenciam a biodisponibilidade e a distribuição dos HPA nas ostras coletadas [6].

3.5.4.3 Fator de bioacumulação (BAF)

As ostras estão expostas a formas de contaminantes dissolvidos e particulados presentes na coluna de água, ou seja, o particionamento de compostos hidrofóbicos entre a forma dissolvida e particulada é governado pela solubilidade em água. Assim, a distribuição de compostos químicos entre a água e as partículas é diferente para os vários HPA. Os dados do BAF calculados para as amostras de ostras que apresentaram HPA estão na Tabela 3.27.

Tabela 3.27. Fatores de bioacumulação de HPA nas ostras para o Σ HPA, Σ 2-3anéis e Σ 4-6anéis relacionados a sedimento ou água.

Ostra	Sedimento					Água		
	BAF					BAF		
	Σ HPA	Σ 2-3anéis	Σ 4-6anéis	Amostras sedimento	%lama	Σ HPA	Σ 2-3anéis	Σ 4-6anéis
O1M _d	3,10	13,7	1,6	S1M _d	8,5	1,2	1,1	1,2
O4 _d	1,55	-	0,4	S4 _d	6,2	0,2	0,2	0,1
O5 _d	-	-	-	-	-	0,2	0,1	0,2
O9M _d	0,61	3,4	0,4	S9M _d	9,0	0,5	0,3	0,9
O10 _d	0,21	0,9	0,1	S10 _d	4,2	0,2	0,1	0,6
O4 _r	2,1	3,8	2,0	S4 _r	11,4	1,8	0,3	2,0
O5 _r	0,5	2,8	0,5	S5 _r	1,6	0,7	0,2	1,0
O10 _r	0,8	0,3	1,8	S10 _r	1,4	0,3	0,1	0,6

Para sedimento, os BAF calculados para o Σ HPA nas amostras O9M_d, O10_d, O5_r e O10_r apresentaram valores abaixo de 1 (entre 0,21 a 0,8), o que indica que os HPA acumulados não foram muito disponíveis a partir de sedimentos. Esta baixa contribuição do sedimento pode ser explicada pelas características granulométricas destes pontos, que apresentaram valores mais baixos de %lama (consequentemente maior %areia) dentre as amostras, com exceção para a amostra S9M_d (coletada diretamente do manguezal). Esta característica pode representar uma menor ressuspensão e absorção pelos organismos [6]. Em contraste, as amostras de ostras O1M_d, O4_d, e O4_r apresentaram valores de BAF superiores a 1,0 (entre 1,55 e 3,10) e refletiram a contribuição dos sedimentos na bioacumulação dos HPA. Observa-se também que dentre as amostras de sedimento

coletadas nas estações equivalentes, estas apresentaram maiores porcentagens de sedimentos finos, e provavelmente caracterizam uma maior ressuspensão. Para o $\Sigma 2-3$ anéis e $\Sigma 4-6$ anéis observou-se que os maiores valores das razões foram para os HPA de LMM, especificamente para as amostras O1M_d, O4_d, O4_r e O5_r, ou seja, os HPA mais leves foram mais disponíveis a partir dos sedimentos, do que os HPA de HMM.

Em contraste, para os BAF em relação à água, poucos valores destes caracterizaram uma disponibilidade dos HPA a partir desta matriz, sendo que para a maioria, os valores foram $< 1,0$. Somente as amostras O1M_d e O4_r apresentaram BAF para o Σ HPA como disponíveis a partir da água. Para o $\Sigma 2-3$ anéis, somente a amostra O1M_d, enquanto que para o $\Sigma 4-6$ anéis, as amostras O1M_d, O4_r e O5_r foram caracterizadas em BAF disponíveis a partir da água.

Portanto, isso mostra que como as ostras não estão diretamente em contato com os sedimentos, as fontes de contaminação dos HPA deste estudo foram provavelmente a partir da associação ao material particulado suspenso, seguido da provável ressuspensão destes contaminantes e por último das frações de HPA dissolvidas [6].

3.5.4.4 Relação entre as matrizes estudadas

Uma das hipóteses a serem respondidas quando se trabalha com bioacúmulo de compostos em organismos é se estes podem ser expostos a padrões de contaminação similares ao de outras matrizes coletadas na mesma região de estudo [95]. A observação dos dados coletados neste trabalho pode responder se os HPA distribuídos nas ostras possuem as mesmas fontes das matrizes água e sedimento superficiais coletadas nas mesmas estações. Sendo assim, uma PCA voltada as amostras coletadas nas mesmas (ou próxima) estações, para as três matrizes (água e sedimento superficiais, e ostra), foi realizada no conjunto de dados contendo 16 variáveis (16 HPA), para comparar o padrão composicional (Figura 3.15). A PCA resultou em uma variância total de 64,56% para dois principais fatores calculados. A primeira componente (PC1) apresentou 44,29% e a segunda componente (PC2) 20,27% de variância, dividindo em três grupos: Grupo 1 (amostras de águas superficiais); Grupo 2 (amostras de sedimentos superficiais) e Grupo 3 (amostras de ostras).

Os grupos 1 e 2 apresentaram-se em quadrantes opostos, ou seja, a composição dos HPA nestas duas matrizes, como já observado anteriormente, diferenciou-se a partir das afinidades que os HPA de baixa e altas massas moleculares têm por ambas, sendo que

(a)

PC2: 20,27%

PC1: 44,29%

(b)

PC2 : 20,27%

PC1 : 44,29%

As ostras apresentaram-se em um grupo que pode ser denominado intermediário pelo reflexo da biodisponibilidade dos HPA a partir das águas e dos sedimentos. Elas estão principalmente expostas à fase aquosa e as suas cargas corporais refletem diferenças espaciais e temporais em compostos mais solúveis em água, tais como HPA de LMM [95]. Em contraste, autores indicaram que os sedimentos sejam sumidouros de longo prazo para compostos altamente hidrofóbicos como os HPA de HMM [95].

3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nas águas e nas ostras coletadas, pode-se diagnosticar a presença mais abundante de HPA de menores massa molecular, enquanto que no sedimentos, os HPA de maiores massa molecular foram mais encontrados, e isso foi explicado, baseando-se no princípio da afinidade, no qual os HPA de HMM têm mais afinidade pelos sedimentos, pois aderem-se mais facilmente ao material particulado que sedimentou, enquanto que os HPA de LMM são mais solúveis em água, podendo também evaporar com mais facilidade. As concentrações observadas foram consideradas baixa e/ou como *background* de poluição, não estando acima dos níveis permitidos. Razões diagnósticas foram calculadas e, baseado na literatura, a principal fonte destes compostos observada foi a pirolítica, sendo que esta foi justificada pela elevada frota automotiva, bem como a queimadas de lixo/biomassa às margens do sistema estuarino. A PCA foi utilizada para diagnosticar de forma mais clara as fontes dos HPA. Das amostras, as amostras S10_r e W10_r foram a diferenciais, apresentando HPA prováveis fontes petrogênicas. Esta estação amostral provavelmente é afetada pela presença de uma marina, no qual barcos de pequeno porte abastecidos com gasolina, circulam. Além disso, a PCA apresentou a correlação existente entre as três matrizes, demonstrando que os HPA detectados nas ostras podem ser advindos tanto das águas quanto dos sedimentos, bem como diferenciando os HPA encontrados nas águas e nos sedimentos, corroborando o princípio da afinidade. Índices relacionados aos riscos ecológicos foram calculados para água e sedimento, e observou-se que a presença dos HPA no sistema oferece risco baixo a moderado e, este último, representa um alerta a saúde ambiental do sistema, necessitando de medidas corretivas. Para as ostras, observou-se uma correlação desprezível entre comprimento e %lip (período chuvoso) e a bioacumulação de HPA nestas indicou que os HPA são disponíveis a partir do sedimento e da água, ou a partir da associação ao material particulado suspenso. Este trabalho foi o primeiro relacionado a análise de HPA em amostras ambientais da região de estudo, o que serve como pioneiro para estudos posteriores.

REFERÊNCIAS

- [1] KOLM, H.E., GOMES, K.V., ISHII, MARTINS, C.C. An integrated appraisalment of multiple faecal indicator bacteria and sterols in the detection of sewage contamination in subtropical tidal creeks. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 221 (2018) 1032–1039.
- [2] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- [3] BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., SORBE, J.C., BURGEOT, T., BELLOCQ J. Concentrations of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) in Various Marine Organisms in Relation to those in Sediments and to Trophic Level. *Marine Pollution Bulletin*, 36 (1998) 951–960.
- [4] MAIOLI, O.L.G., RODRIGUES, K.C., KNOPPERS, B.A., AZEVEDO, D.A. Polycyclic aromatic and aliphatic hydrocarbons in *Mytella charruana*, a bivalve mollusk from Mundaú Lagoon, Brazil. *Microchemical Journal*, 96 (2010) 172–179.
- [5] LAKHANI, A. Source Apportionment of Particle Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at an Industrial Location in Agra, India. *The Scientific World Journal*, 2012 (2012) 1–10.
- [6] RAMDINE, G., FICHET, D., LOUIS, M., LEMOINE, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment and oysters (*Crassostrea rhizophorae*) from mangrove of Guadeloupe: levels, bioavailability, and effects. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 79 (2012) 80–89.
- [7] NGUYEN, T.C., LOGANATHAN, P., NGUYEN, T.V., VIGNESWARAN, S., KANDASAMY, J., STEVENSON, D.S.G., NAIDU, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in road-deposited sediments, water sediments, and soils in Sydney, Australia: Comparisons of concentration distribution, sources and potential toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 104 (2014) 339–348.
- [8] LI, F., ZENG, X., YANG, J., ZHOU, K., ZAN, Q., LEI, A., TAM, N.F.Y. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments and plants of mangrove swamps in Shenzhen, China. *Marine Pollution Bulletin*, 85 (2014) 590–596.
- [9] TONGO, I., EZEMONYE, L., AKPEH, K. Levels, distribution and characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ovia river, Southern Nigeria. *Journal of Environmental Chemistry Engineering*, 5 (2017) 504–512.
- [10] AHMED, M.M., DOUMENQ, P., AWALEH, M.O., SYAKTIB, A.D., ASIA, L., CHIRON, S. Levels and sources of heavy metals and PAHs in sediment of Djibouti-city (Republic of Djibouti). *Marine Pollution Bulletin*, 120 (2017) 340–346.

- [11] RAMZI, A., HABEEB, R.K., GIREESHKUMAR, T.R., BALACHANDRAN, K.K., JACOB CHACKO CHANDRAMOHANAKUMAR, N. Dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of cochin estuary, India. *Marine Pollution Bulletin*, 114 (2017) 1081–1087.
- [12] NASCIMENTO, R.A., ALMEIDA, M., ESCOBAR N.C.F., FERREIRA, S.L.C., MORTATTI, J., QUEIROZ, A.F.S. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 119 (2017) 223–230.
- [13] DENIS, E.H., TONEY, J.L., TAROZO, R., ANDERSON, R.S., L.D. ROACH, R.S., HUANG, Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lake sediments record historic fire events: Validation using HPLC-fluorescence detection. *Organic Geochemistry*, 45 (2012) 7–17.
- [14] BAYEN, S. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: A review. *Environment International*, 48 (2012) 84–101.
- [15] CAO, Q. MIN, WANG, H., QIN, J. QIAO, CHEN, G. ZHU, ZHANG, Y. BEI. Partitioning of PAHs in pore water from mangrove wetlands in Shantou, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 111 (2015) 42–47.
- [16] FUSI, M., BEONE, G.M., SUCIU, N.A., SACCHI, A., TREVISAN, M., CAPRI, E., DAFFONCHIO, D., DIN, N., DAHDOUNH-GUEBAS, F., CANNICCI, S. Ecological status and sources of anthropogenic contaminants in mangroves of the Wouri River Estuary (Cameroon). *Marine Pollution Bulletin*, 109 (2016) 723–733.
- [17] YUAN, X., YANG, X., ZHANG, A., MA, X., GAO, H., NA, G., ZONG, H., LIU, G., SUN, Y. Distribution, potential sources and ecological risks of two persistent organic pollutants in the intertidal sediment at the Shuangtaizi Estuary, Bohai Sea of China. *Marine Pollution Bulletin*, 114 (2017) 419–42.
- [18] HUANG, Y., LIU, M., WANG, R., KHAN, S.K., GAO, D., ZHANG Y. Characterization and source apportionment of PAHs from a highly urbanized river sediments based on land use analysis. *Chemosphere* 184 (2017) 1334–1345.
- [19] SOARES-GOMES, A., NEVES, R.L., AUCÉLIO, R., VEN, P.H.V.D., PITOMBO, F.B. MENDES, C.L.T., ZIOLLI, R.L. Changes and variations of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in fish, barnacles and crabs following an oil spill in a mangrove of Guanabara Bay, Southeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 60 (2010) 1359–1363.
- [20] YAN, J., LIU, J., SHI, X., YOU, X., CAO, Z. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water from three estuaries of China: Distribution, seasonal variations and ecological risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 109 (2016) 471–479.

- [21] YU, X., ZHANG, W., LIU, X., LEI, J., LIN, Z., YAO, Z., YAO, X., JIN, X., YANG, H., HUANG, H. The distribution of and biodegradation impact on spilled oil in sediments from Dalian Bay, NE China. *Marine Pollution Bulletin*, 135 (2018) 1007–1015.
- [22] SILVA, T.R., LOPES, S.R.P., SPÖRL, G., KNOPPERS, B.A., AZEVEDO, D.A. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system. *Microchemical Journal*, 109 (2013) 178–188.
- [23] RUIZ, Y., SUAREZ, P., ALONSO, A., LONGO, E., VILLAVARDE, A., JUAN., F.S. Environmental quality of mussel farms in the Vigo estuary: Pollution by PAHs, origin and effects on reproduction. *Environmental Pollution*, 159 (2011) 250–265.
- [24] BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., NARBONNE, J.F., BURGEOT, T., MICHEL, X., BELLOCQ, J. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Marine Environmental Research*, 47 (1999) 415–439.
- [25] LIU, F., HU, S., GUO, X., NIU, L., CAI, H., YANG, Q. Impacts of estuarine mixing on vertical dispersion of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tide-dominated estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 131 (2018) 276–283.
- [26] CLAYDEN, J., GREEVES, N., WARREN, S., *Organic Chemistry*, 2012. Oxford University Press 2, p 142.
- [27] CAO, Z., LIU, J., LUAN, Y., LI, Y., MA, M., XU, J., HAN, S. Distribution and ecosystem risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Luan River, China. *Ecotoxicology*, 19 (2010) 827–837.
- [28] LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Química Nova*, 19 (1996) 497–516.
- [29] MORRISON, R.D.; MURPHY, B.L. *Environmental Forensics*. London: Elsevier, 2006. 579p.
- [30] NEFF J.M. *Bioaccumulation in Marine Organisms: Effects of Contaminants from Oil Well Produced Water*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (2002) p. 241.
- [31] WHO guidelines for indoor air quality: Polycyclic aromatic hydrocarbons. World Health Organization, (2010) 289–325.
- [32] FRENA, M. Avaliação da qualidade dos sedimentos por meio de biomarcadores geoquímicos e elementos-traço em amostras do estuário do rio Itajaí-açu e determinação de contaminantes em matrizes de resíduos sólidos. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 39f 2014.

- [33] DEVIER, M.-H., AUGAGNEUR, S., BUDZINSKI, H., MENACH, K.L., MORA, P., NARBONNE, J.-F., GARRIGUES, P. One-year monitoring survey of organic compounds (PAHs, PCBs, TBT), heavy metals and biomarkers in blue mussels from the Arcachon Bay, France. *Journal Environmental Monitoring*, 7 (2005) 224–240.
- [34] ALEXANDRE, M.R.; HUANG, Y.; MADUREIRA, L.A.S. Avaliação de compostos orgânicos em sedimentos superficiais da Baía de Babitonga, Santa Catarina, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 20 (2006) 208–218.
- [35] TOBISZEWSKI, M., NAMIESNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162 (2012) 110–119.
- [36] PIAZZA, R.S., TREVISAN, R., FLORES-NUNES, F., TOLEDO-SILVA, G., WENDT, N., MATTOS, J.J., LIMA D., TANIGUCHI, S., TAROU, SASAKI S., MELLO, A.C.P., ZACCHI FL., SERRANO, M.A.S., GOMES, C.H.A.M., BÍCEGO, M.C., ALMEIDA, E.A., BAINY, A.C.D. Exposure to phenanthrene and depuration: Changes on gene transcription, enzymatic activity and lipid peroxidation in gill of scallops *Nodipecten nodosus*. *Aquatic Toxicology*, 177 (2016) 146–155.
- [37] HANNAM, M.L., BAMBER, S.D., GALLOWAY, T.S., MOODY, A.J., JONES, M.B. Effects of the model PAH phenanthrene on immune function and oxidative stress in the haemolymph of the temperate scallop *Pecten maximus*. *Chemosphere*, 78 (2010) 779–784.
- [38] ZACCHI, F. L., LIMA, D., FLORES-NUNES, F., MATTOS, J.J., LÜCHMANN, K.H., GOMES, C.H.A.M., BÍCEGO, M.C., Taniguchi, S., Sasaki, S.T., Bainy, A.C.D. Transcriptional changes in oysters *Crassostrea brasiliana* exposed to phenanthrene at different salinities. *Aquatic Toxicology*, 183 (2017) 94–103.
- [39] LIMA, D., ZACCHI, F.L., MATTOS, J.J., FLORES-NUNES, F., GOMES, C.H.A.M., MELLO, A.C.P., SIEBERT, M.N., PIAZZA, C.E., TANIGUCHI, S., SASAKI, S.T., BÍCEGO, M.C., BEBIANNO, M.J., ALMEIDA, E.A., BAINY, A.C.D. Molecular and cellular effects of temperature in oysters *Crassostrea brasiliana* exposed to phenanthrene. *Chemosphere*, 209 (2018) 307–318.
- [40] XIE, J., ZHAO, C., HAN, Q., ZHOU, H., LI, Q., DIAO X. Effects of pyrene exposure on immune response and oxidative stress in the pearl oyster, *Pinctada martensii*. *Fish & Shellfish Immunology*, 63 (2017) 237–244.
- [41] RENAULT, T. Immunotoxicological effects of environmental contaminants on marine bivalves. *Fish & Shellfish Immunology*, 46 (2015) 88–93.
- [42] O’CONNOR, T.P. National distribution of chemical concentrations in mussels and oysters in the USA. *Marine Environmental Research*, 53 (2002) 117–143.
- [43] SPARKS, C., ODENDAAL, J., SNYMAN, R. An analysis of historical Mussel Watch Programme data from the west coast of the Cape Peninsula, Cape Town. *Marine Pollution Bulletin*, 87 (2014) 374–380.

- [44] ZENG, Q., JEPPESEN, E., GU, X., MAO, Z., CHEN, H. Distribution, fate and risk assessment of PAHs in water and sediments from an aquaculture and shipping-impacted subtropical lake, China. *Chemosphere*, 201 (2018) 612–620.
- [45] NAKATA, H., UEHARA, K., GOTO, Y., FUKUMURA, M., SHIMASAKI, H., TAKIKAWA, K., MIYAWAKI, T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters and sediments from the Yatsushiro Sea, Japan: Comparison of potential risks among PAHs, dioxins and dioxin-like compounds in benthic organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 99 (2014) 61–68.
- [46] BARBOSA, JOSÉ CARLOS SILVA. Distribuição espaço-temporal de hidrocarbonetos de petróleo no estuário do rio Vaza Barris – SE (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.
- [47] HONG, W.-J., JIA, H., LI, Y.-F., SUN, Y., LIU, X., WANG, L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and alkylated PAHs in the coastal seawater, surface sediment and oyster from Dalian, Northeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 128 (2016) 11–20.
- [48] SANTOS, E., SOUZA, M.R.R., VILELA JUNIOR, A.R., SOARES, L.S., FRENA, M., ALEXANDRE, M.R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in superficial water from a tropical estuarine system: Distribution, seasonal variations, sources and ecological risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 127 (2018) 352–358.
- [49] ABDEL-SHAIFY, H.I., MANSOUR, M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25 (2016) 107–123.
- [50] DUODU, G.O., OGOGO, K.N., MUMMULLAGE, S., HARDEN, F., GOONETILLEKE, A., AYOKO, G.A. Source apportionment and risk assessment of PAHs in Brisbane River sediment, Australia. *Ecological Indicators*, 73 (2017) 784–799.
- [51] ZHANG A., ZHAO S., WANG L., YANG X., ZHAO Q., FAN J., YUAN X. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 113 (2017) 592–599.
- [52] LI, Y., LI, P., MA, W., SONG, Q., ZHOU, H., HAN, Q., DIAO X. Spatial and temporal distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater from the Haikou Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 92 (2015) 244–251.
- [53] LI, J., FADONG LI, F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yellow River estuary: Levels, sources and toxic potency assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 116 (2017) 479–487.
- [54] KALF, D.F., CROMMENTUIJN, T., VAN DE PLASSCHE, E.J. Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Ecotoxicology Environmental and Safety*, 36 (1997) 89–97.

- [55] LOURENÇO, R.A., OLIVEIRA, F.F., NUDI, A.H., WAGENER, Â.L.R., MENICONI, M.F.G., FRANCIONI, E. PAH assessment in the main Brazilian offshore oil and gas production area using semi-permeable membrane devices (SPMD) and transplanted bivalves. *Continental Shelf Research*, 101 (2015) 109–116.
- [56] RODRÍGUEZ M.J.G., FRENICH A.G., ARREBOLA F.J., VIDAL, J.L.M. Evaluation of low-pressure gas chromatography linked to ion-trap tandem mass spectrometry for the fast trace analysis of multiclass pesticides residues. *Rapid Communications Mass Spectrometry*, 16 (2002) 1216–1224.
- [57] KOESUKWIWAT U., LEHOTAY, S.J., LEEPIPATPIBOON, N. Fast, low-pressure gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry for analysis of 150 pesticide residues in fruits and vegetables. *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 7039–7050.
- [58] WESTMAN-BRINKMALM, A., BRINKMALM, G. Tandem mass spectrometry In: Ekman, R., Silberring, J., Westman-Brinkmalm, A., Kraj, A. *Mass spectrometry: Instrumentation, Interpretation, and Applications*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. Cap. 3, 89–103.
- [59] BARBOSA J.C.S., SANTOS, L.G.G.V., SANT'ANNA, M.V.S., SOUZA, M.R.R., DAMASCENO, F.C., ALEXANDRE, M.R. Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the Vaza Barris Estuarine System, Sergipe, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*.104 (2016) 343–346.
- [60] METHOD 3510C - Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3510c.pdf>>.
- [61] SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J. *Spectrometric identification of organic compounds*. (2005) 7ed. - John Wiley & Sons p.21-22.
- [62] Naphthalene spectrum. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C91203&Mask=200>>.
- [63] RIBANI, M., BOTTOLI, C.B.G., COLLINS C.H., JARDIM, I.C.S.F., Melo, F.C.L. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 27 (2004) 771–780.
- [64] ZHANG, G., PAN, Z., WANG, X., MO, X., LI, X. Distribution and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the food web of Nansi Lake, China. *Environmental Monitoring Assessment*, 173 (2015) 1-12.
- [65] LI, J., LI, F., LIU, Q. PAHs behavior in surface water and groundwater of the Yellow River estuary: Evidence from isotopes and hydrochemistry. *Chemosphere*, 178 (2017) 143–153.
- [66] SHARMA, B.M., MELYMUK, L., BHARAT, G.K., PŘIBYLOVÁ, P., SÁŇKA, O., KLÁNOVÁ, J., NIZZETTO, L. Spatial gradients of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air, atmospheric deposition, and surface water of the Ganges River basin. *Science of the Total Environment*, 627 (2018) 1495–1504.

- [67] ZHANG, A., ZHAO, S., WANG, L., YANG, X., ZHAO, Q., FAN, J., YUAN, H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 113 (2016) 592–599.
- [68] LIU, F., YANG, Q., HU, Y., DU, H., YUAN, F. Distribution and transportation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at the Humen river mouth in the Pearl River delta and their influencing factors. *Marine Pollution Bulletin*, 84 (2014) 401–410.
- [69] CABRAL, A.C., MARTINS C.C. Insights about sources, distribution, and degradation of sewage and biogenic molecular markers in surficial sediments and suspended particulate matter from a human-impacted subtropical estuary. *Environmental Pollution*, 241 (2018) 1071–1081.
- [70] READMAN, J.W., MANTOURA, R.F.C., RHEAD, M.M., BROWN, L. Aquatic Distribution and Heterotrophic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the Tamar Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 14 (1982) 369–389.
- [71] ZHANG, K., LIANG, B., WANG, J.Z., GUAN, Y.F., ZENG, E.Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream riverine runoff of the Pearl River Delta, China: an assessment of regional input sources. *Environmental Pollution*, 167 (2012) 78–84.
- [72] TOLOSA, I., BAYONA, J.M., ALBAIGÉS, J. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability, fluxes, and budgets. *Environmental Science Technology*, 30 (1996) 2495–2503.
- [73] SANTOS, ANDERSON ALEX DE OLIVEIRA. Análise Ecotoxicologia do Estuário do Rio Poxim, Sergipe (Trabalho de Conclusão de Curso), Ecologia – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.
- [74] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf.>
- [75] LI, J., LI, F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yellow River estuary: Levels, sources and toxic potency assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 116 (2017) 479–487.
- [76] NEILSON A.H. PAHs and Related Compounds – Chemistry. Berlin - Springer 3ed. (1998) p.3.
- [77] LIU, F., NIU, L., CHEN, H., LI, P., TIAN, F., YANG, Q. Seasonal changes of polycyclic aromatic hydrocarbons in response to hydrology and anthropogenic activities in the Pearl River estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 117 (2017) 255–263.

- [78] DAUNER, A.L.L., LOURENÇO R.A., MARTINS, C.C. Effect of seasonal population fluctuation in the temporal and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a subtropical estuary. *Environmental Technology & Innovation*, 5 (2016) 41–51.
- [79] AKHBARIZADEH, R., MOORE, F., KESHAVARZI, B., MOEINPOUR A. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons risk assessment in coastal water and sediments of Khark Island, SW Iran. *Marine Pollution Bulletin*, 108 (2016) 33–45.
- [80] RODRIGUES, C.C.S., SANTOS, L.G.G.V., SANTOS, E., DAMASCENO, F.C., CORRÊA, J.A.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Amazon River Estuary (Amapá, Northern Brazil): Distribution, sources and potential ecological risk. *Marine Pollution Bulletin*, 135 (2018) 769–775.
- [81] ALMEIDA, M., NASCIMENTO, D.V., MAFALDA JR, P.O., PATIRE, V.F., ALBERGARIA-BARBOSA, A.C.R. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). *Marine Pollution Bulletin* 137 (2018) 399–407. *Marine Pollution Bulletin*, 119 (2017) 223–230.
- [82] LOURENÇO, R.A., MARCUS A.G., JÚNIOR, A., MEIRELES JÚNIOR, R.O., MACENA, L.F., LIMA, E.F.A., CARNEIRO M.E.R. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements as indicators of contamination status near oil and gas platforms in the Sergipe–Alagoas Basin (South west Atlantic Ocean). *Continental Shelf Research*, 71 (2013) 37–44.
- [83] MACIEL, D.C., SOUZA, J.R.B. TANIGUCHI, S., BÍCEGO, M.C., ZANARDI-LAMARDO, E. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 101 (2015) 429–433.
- [84] ASSUNÇÃO, M.A., FRENA, M., SANTOS, A.P.S., MADUREIRA, L.A.S. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 119 (2017) 439–445.
- [85] GU, Y-G., LI, H-B., LU, H-B. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the largest deep plateau lake in China: Occurrence, sources and biological risk. *Ecological Engineering*, 101 (2017) 179–184.
- [86] XIANG, N., JIANG, C., YANG, T., LI, P., WANG, H., XIE, Y., LI, S., ZHOU, H., DIAO, X. Occurrence and distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater, sediments and corals from Hainan Island, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 152 (2018) 8–15.
- [87] WANG, X-C., SUN, S., MA, H-Q., LIU, Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin*, 52 (2006) 129–138.

- [88] CHEN, C-W., CHEN, C-F. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 63 (2011) 417–423.
- [89] Tabela NOAA *Screening Quick Reference*. Disponível em: <<http://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/SQuiRTs.pdf>>. Acesso em: 03.01.2018.
- [90] ASSUNÇÃO, M.A., FRENA, M., SANTOS, A.P.S., MADUREIRA, L.A.S. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 119 (2017) 439–445.
- [91] LIU, M., CHENGA, S.B., OU, D.N., HOUB, L.J., GAO L. Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai areas, China *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 8785–8795.
- [92] CORTAZAR, E., BARTOLOMÉ, L., ARRASATE, S., USOBIAGA, A., RAPOSO, J.C., ZULOAGA, O., ETXEBARRIA, N. Distribution and bioaccumulation of PAHs in the UNESCO protected natural reserve of Urdaibai, Bay of Biscay. *Chemosphere*, 72 (2008) 1467–1474.
- [93] YU, Z-L., LIN, Q., GU, Y-G., KE, C-L., SUN, R-X. Spatial–temporal trend and health implications of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in resident oysters, South China Sea: A case study of Eastern Guangdong coast. *Marine Pollution Bulletin*, 110 (2016) 203–211.
- [94] FRANCIONI, E., WAGENER, A.L.R., SCOFIELD, A.L., DEPLEDGE, M.H., CAVALIER, B. Evaluation of the mussel *Perna perna* as a biomonitor of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and effects. *Marine Pollution Bulletin*, 54 (2007) 329–338.
- [95] GASPARE, L., MACHIWA, J.F., MDACHI, S.J.M., STRECK, G., BRACK W., Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination of surface sediments and oysters from the inter-tidal areas of Dar es Salaam, Tanzania. *Environmental Pollution*, 157 (2009) 24–34.
- [96] MERCOGLIANO, R., SANTONICOLA, S., FELICE, A.D., ANASTASIO, A., MURRU, N., FERRANTE, M.C. CORTESI M.L. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in mussels from the gulf of Naples, Tyrrhenian Sea, Italy. *Marine Pollution Bulletin*, 104 (2016) 386–390
- [97] BARHOUMI, B., MEGDICHE, Y.E., CLÉRANDÉAU, C., AMEUR, W.B., MEKNI, S., BOUABDALLAH, S., DEROUICHE, A., TOUIL, S., CACHOT, J., DRISS, M.R. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mussel (*Mytilus galloprovincialis*) and eel (*Anguilla anguilla*) from Bizerte lagoon, Tunisia, and associated human health risk assessment. *Continental Shelf Research*, 124 (2016) 104–116.

- [98] RAMOS, A.B.A., FARIAS, C.O., HAMACHER, C., ARAÚJO, M. Assessment of PAHs occurrence and distribution in brown mussels (*Perna perna* Linnaeus 1758) subject to different levels of contamination in Brazil. *Regional Studies in Marine Science*, 14 (2017) 145–151.
- [99] SARKER, S., VASHISTHA, D., SARKER, M.S., SARKAR, A. DNA damage in marine rock oyster (*Saccostrea cucullata*) exposed to environmentally available PAHs and heavy metals along the Arabian Sea coast. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 151 (2018) 132–143.
- [100] LOH, A., YIM, U.H., HA, S.Y., AN, J.G. A preliminary study on the role of suspended particulate matter in the bioavailability of oil-derived polycyclic aromatic hydrocarbons to oysters. *Science of the Total Environment*, 643 (2018) 1084–1090.
- [101] NEFF, J.M., COX, B.A., DIXIT, D., ANDERSON, J.W. Accumulation and Release of Petroleum-Derived Aromatic Hydrocarbons by Four Species of Marine Animals. *Marine Biology*, 38 (1976) 279–289.
- [102] HUMMEL, H., BOGAARDS, R.H., NIEUWENHUIZE, J., DE WOLF, L., VAN LIERE, J.M., 1990. Spatial and seasonal changes differences in the PCB content of the mussels *Mytilus edulis*. *The Science of the Total Environment*, 92 (1990) 155–163.
- [103] WHO, 1991. Evaluation of certain food and additives and contaminants, in: Thirteenth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on food Additives. WHO. Tech. Rep. Ser., 806. Geneva, pp: 27–29.

CONCLUSÃO

O primeiro estudo baseado na geoquímica orgânica e realizado no sistema estuarino Sergipe-Poxim apresenta-se de extrema relevância para o diagnóstico recente da situação ambiental deste ecossistema.

Durante os estudos e a redação desta tese, observou-se que o sistema estuarino Sergipe-Poxim representa a muitos anos um ambiente extremamente importante para a cidade de Aracaju. No entanto, com o decorrer destes constata-se, principalmente a partir do crescimento desordenado da cidade, que este sistema se apresenta em estado ambiental crítico, recebendo uma quantidade exorbitante de esgoto doméstico sem tratamento por todo o curso. Além disso, o descontrole ambiental em torno do sistema permite que compostos tóxicos sejam detectados em todos os compartimentos estudados. Infelizmente, é inadmissível que em 2019, com a gama tecnológica existente e os acessos a informação, ocorram queimadas de lixo às margens do sistema; a circulação na cidade de automotores sem catalizador (principalmente ônibus); o aterramento; e invasões em territórios ambientais, como o ocorrido a partir da construção da orla Praia Formosa, e que modificou a hidrodinâmica da região e em pouco tempo, representa um dos maiores problemas ambientais de Aracaju.

Todos estes fatos diagnosticados permitem a degradação ambiental do sistema estuarino Sergipe-Poxim. Portanto, para que este sistema possa retomar seu ciclo natural, será necessário um esforço extremo da população e órgãos públicos, com ações imediatas de conscientização populacional, saneamento básico, construção de plantas de tratamento de esgoto; impedindo que canais a céu aberto descartem seus dejetos no sistema, coleta de lixo permanente, monitoramento ambiental, e fiscalização constante para que a população preserve as margens do sistema.

A cidade de Aracaju não pode permitir que o sistema estuarino Sergipe-Poxim se degrade ainda mais e se torne um problema muito maior em um futuro próximo.